1934 11 ФЕВРАЛЯ — 11 FÉVRIER № 5

ДОКЛАДЫ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

COMPTES RENDUS
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

НОВАЯ СЕРИЯ — NOUVELLE SÉRIE

Том I — Volume I

IMPERIAL MYCOLOGICAL INSTITUTE 12 MAR. 1934

ОГЛАВЛЕНИЕ — SOMMAIRE

СТР.

Акад. И. М. Виноградов. Тригонометрические суммы, зависящие от составного модуля 225

Акад. С. Н. Бернштейн. О рассеянии с поглощением 230

В. Д. Купрадзе. Теоремы существования и единственности в теории дифракции 235

В. А. Фок. Приближенное представление волновых функций проникающих орбит 241

В. Д. Кузнецов и Д. Д. Саратовкин. К вопросу о первичной кристаллизации металлов. Влияние температурного градиента на ориентацию монокристаллов цинка 248

П. П. Будников. Активирование шлаков доменных печей и получение бесклинкерного цемента 255

Н. А. Гельд и К. Н. Самохвалов. Изучение адсорбции органических веществ

PAG.

I. Vinogradow, Member of the Academy. Trigonometrical Polynomials for Complicated Moduli 229

S. Bernstein, de l'Académie. Sur la diffusion avec absorption 234

V. Kuprądze. Existenzbeweis und Eindeutigkeitstheorem in der Diffraktionstheorie 238

V. Fock. Angenäherte Darstellung der Wellenfunktionen durchdringender Bahnen 244

V. Kuznecov und D. Saratovkin. Zur Frage von der primären Kristallisation der Metalle. Der Einfluss des Temperaturgradienten auf die Orientierung von Zinkmonokristallen 251

P. Budnikov (Budnikoff). The Activation of the Slags of Blast Furnaces and the Preparation of Clinkerless Cement 259

N. Held und K. Samochvalov. Untersuchung der Adsorption organischer Sub-

(См. на обороте)

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
ЛЕНИНГРАД — LENINGRAD

(Продолжение)

	стр.
на кристаллических поверхностях. II. Влияние электролитов на адсорбцию октилового спирта Ag_2S, HgS, $BaSO_4$ и нониловой кислоты на Ag_2S	263
А. Студитский. Об условиях дифференцировки костной ткани человеческого зародыша в культурах на аллантоисе	267
И. А. Коломиец. К вопросу о „критическом периоде" у пшениц	272
Л. Г. Добрунов. Особенности роста конопли при недостаточном количестве питательных веществ в почве	281
Хроника	287

	pag.
stanzen auf Kristalloberflächen. II. Einfluss der Elektrolyten auf die Adsorption von Oktylalkohol auf Ag_2S, HgS, $BaSo_4$, sowie von Nonylsäure auf Ag_2S	266
A. Studitskij. On the Conditions of the Differentiation of the Osseous Tissue of a Human Embryo in Grafts on the Allantois	269
I. Kolomiec. On „Critical Period" in the Development of Wheat	277
L. Dobrunov. Growth Peculiarities of Hemp as a Result of a Lack of Nutritive Substances in the Soil	285
Announcements	288

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В „Докладах" помещаются предварительные сообщения или статьи-конспекты научных работников СССР, содержащие в краткой форме наиболее существенные результаты их работы в области математики, естествознания и теоретической техники.

2. Объем статьи не должен превышать 10 000 печ. знаков.

3. Статьи направляются для напечатания в „Докладах" или непосредственно в редакцию, или через действительных членов Академии Наук.

4. Статьи принимаются для напечатания по отзыву членов Редакционной коллегии или действительных членов Академии Наук по специальности.

5. Каждая статья печатается на русском и на одном из иностранных языков, французском, английском или немецком. Автор должен представить вместе с русским текстом статьи ее перевод или резюме на одном из указанных иностранных языков.

6. Объем перевода не должен превышать 10 000 печ. знаков, резюме — не более 3 000 печ. знаков.

7. Цитируемая литература должна быть автором указываема не в подстрочных примечаниях, а в конце статьи общим списком с обозначением в тексте статьи порядковой цифрой ссылки на цитируемую работу.

8. В конце статьи автором должно быть обозначено на русском и иностранном языках название и местонахождение научного учреждения, в котором произведена работа.

9. Иллюстрации в „Докладах" помещаются лишь в исключительных случаях.

10. Статьи должны быть доставляемы в совершенно готовом к печати виде (переписанными на машинке на одной стороне листа, через два переката).

11. В виду срочности издания корректуры статей авторам не посылаются.

12. Автор получает бесплатно 50 отдельных оттисков своей статьи.

Редакционная Коллегия просит действительных членов Академии Наук при направлении статей в „Доклады" для напечатания указывать на статьях дату их получения от авторов.

Доклады Академии Наук СССР 1934
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

И. М. ВИНОГРАДОВ

ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКИЕ СУММЫ, ЗАВИСЯЩИЕ ОТ СОСТАВНОГО МОДУЛЯ

Здесь мы покажем возможность обобщения предыдущих результатов на случай составного модуля и одновременно дадим несколько новых результатов в применении к случаю простого модуля. Доказательства, не представляющие особых трудностей по сравнению с прежними, опускаем. Более полное изложение дадим впоследствии.

§ 1. Обозначения.

P целое >1. Сравнения, модуль которых не указан, относятся к модулю P. Если x взаимно простое с P, то x' определяется сравнением

$$xx' \equiv 1.$$

Вместо $x', t', \ldots$ иногда будем писать $\xi, \tau, \ldots$

θ число, модуль которого не больше 1.

ε положительное постоянное, сколь угодно малое.

$\sigma = 1$, если $P = 4m+1$; $\sigma = i$, если $P = 4m+3$.

$$r = r_P = e^{\frac{2\pi i}{P}}; \quad (a, b) = \left(\frac{a, b}{P}\right) = \sum r^{ax+bx'}.$$

Здесь a и b целые и x пробегает приведенную систему вычетов по модулю P.

Если в выводах участвует несколько модулей, то каждому модулю $P, Q, \ldots$, приводим в соответствие свою переменную $x, y, \ldots$, причем $x', y', \ldots$ тогда определяется сравнениями

$$xx' \equiv 1 \pmod{P}; \quad yy' \equiv \pmod{Q}; \ldots$$

§ 2. Простейшие свойства суммы (a, b).

1. (a, b) вещественная.

2. $(a, b) = (b, a)$.

3. Если h взаимно простое с P, то

$$(a, bh) = (ah, b).$$

Отсюда заключаем, что все суммы (a, b), где a и b положительные $< P$ и взаимно простые с P, можно разбить на $\varphi(P)$ групп, каждая из которых состоит из $\varphi(P)$ равных между собою сумм.

4. Пусть P и Q взаимно простые >1, причем a взаимно простое с P, а b взаимно простое с Q. Имеем

$$\left(\frac{a, 1}{P}\right)\left(\frac{b, 1}{Q}\right) = \sum r_{PQ}^{Qax+Pby+Qx'+Py'}.$$

Но полагая $z = Qax + Pby$ и считая $zz' \equiv 1 \pmod{PQ}$, имеем:

$$Qx' + Ry' \equiv (Qx' + Py')(Qax + Pby)z' \equiv (Q^2 a + P^2 b)z' \pmod{PQ}.$$

Поэтому,

$$\left(\frac{a,1}{P}\right)\left(\frac{b,1}{Q}\right)=\left(\frac{Q^2a+P^2b,1}{PQ}\right).$$

Обобщение. Если $P_1, P_2, \ldots, P_n$ попарно простые, причем каждое a_s взаимно простое с соответствующим P_s, то

$$\left(\frac{a_1,1}{P_1}\right)\left(\frac{a_2,1}{P_2}\right)\ldots\left(\frac{a_n,1}{P_n}\right)=\left(\frac{\left(\frac{P}{P_1}\right)^2a_1+\left(\frac{P}{P_2}\right)^2a_2+\ldots+\left(\frac{P}{P_n}\right)^2a_n,1}{P_1P_2\ldots P_n}\right).$$

Обратно, если $P_1, P_2, \ldots, P_n$ попарно простые и взаимно простые с N, то имеет место единственное разложение вида

$$\left(\frac{N,1}{P_1P_2\ldots P_n}\right)=\left(\frac{a_1,1}{P_1}\right)\left(\frac{a_2,1}{P_2}\right)\ldots\left(\frac{a_n,1}{P_n}\right);\ 0<a_s<P_s.$$

§ 3. Оценка модуля суммы (a, b) и некоторые ее приложения.

1. Если A общий наибольший делитель чисел a и P, то

$$(a, b)=0\left(A^{\frac{1}{4}}P^{\frac{3}{4}+\varepsilon}\right).$$

2. Если k взаимно простое с P, то число T решений сравнения

$$xy\equiv k$$

с условием, что x и y содержатся среди чисел

$$x=1, 2, \ldots, U;\ 0<U<P$$
$$y=1, 2, \ldots, V;\ 0<V<P,$$

выражается формулой

$$T=\frac{\varphi(P)}{P^2}UV+0\left(P^{\frac{3}{4}+\varepsilon}\right).$$

3. Если P нечетное и a взаимно простое с P, то *)

$$\sum_{x=0}^{P-1}r^{kx}\left(\frac{ax^2+bx+c}{P}\right)=\left(\frac{a}{P}\right)r^{-2'a'bk}\,(b^2-4ac,\ (4'a'k)^2)$$

$$\sum_{x=1}^{U}{}'r^{kx}\left(\frac{ax^2+bx+c}{P}\right)=0\left(P^{\frac{3}{4}+\varepsilon}\right);\ 0<U<P.$$

4. Если a и b^2-4ac взаимно простые с P и χ не есть χ_0, то

$$\sum_{x=1}^{U}r^{kx}\chi(ax^2+bx+c)=0\left(P^{\frac{3}{4}+\varepsilon}\right);\ 0<U<P.$$

5. Можно обобщить на случай составного модуля и другие результаты, полученные в моих предыдущих работах. Но здесь мы считаем достаточным ограничиться разобранными примерами.

§ 4. Некоторые новые результаты в применении к случаю простого модуля.

1. Пусть $P=p$ простое нечетное, a и b не делятся на p, μ общий наибольший делитель m и $p-1$, ν общий наибольший делитель n и $p-1$,

*) Предполагается, что P не есть квадрат и что b^2-4ac взаимно простое с P.

m_1 и n_1 частные от деления m и n на их общий наибольший делитель наконец

$$S=\sum \varepsilon^{ax^m+b\xi^n},$$

где x пробегает приведенную систему вычетов. Имеем:

$$|S|^2=\sum\sum \varepsilon^{a(t^m-1)x^m+b(\tau^n-1)\xi^n}.$$

Часть двойной суммы, отвечающая случаю $t^m\equiv 1$, равна $\mu(p-1)$.

Оставшиеся значения t разобьем на μ классов, относя к одному классу те, которые удовлетворяют сравнению вида

$$t^m-1\equiv \alpha z^m$$

с одним и тем же α. Число чисел класса

$$0\left(\frac{P}{\mu}+\mu\sqrt{p}\right).$$

Полагая $x\equiv z'u'$ для части S_α двойной суммы, отвечающей данному α имеем:

$$S_\alpha=\sum_u\sum_t \varepsilon^{a\alpha(u')^m+b(\tau^n-1)z^n u^n}$$

$$|S_\alpha|<\sqrt{p\sum\sum\sum \varepsilon^{b\{(\tau^n-1)z^n-(\tau_1^n-1)z_1^n\}u^n}}.$$

Число решений сравнения

$$(\tau^n-1)z^n\equiv(\tau_1^n-1)z_1^n$$

не больше, чем число решений сравнения

$$(t^n-1)^{m_1}(t^m-1)^{n_1}t_1^{nm_1}\equiv(t_1^n-1)^{m_1}(t_1^m-1)^{n_1}t^{nm_1}.$$

Последнее имеет

$$0\left(\left(\frac{P}{\mu}+\mu\sqrt{p}\right)mn_1\right)$$

решений. При каждом из них суммирование по u дает $p-1$. В остальных случаях суммирование по u дает

$$0(h);\ h=\begin{cases}\nu\sqrt{p}, & \text{если } \nu>1\\ 1, & \text{если } \nu=1.\end{cases}$$

Поэтому,

$$S_\alpha=O\left(\sqrt{p\left\{\left(\frac{p}{\mu}+\mu\sqrt{p}\right)mn_1p+\left(\frac{p}{\mu}+\mu\sqrt{p}\right)^2h\right\}}\right)$$

$$S=O\left(\left\{p^2mn_1\mu(p+\mu^2\sqrt{p})+p(p+\mu^2\sqrt{p})^2h\right\}^{\frac{1}{4}}\right).$$

2. Тот же результат мы получим и для суммы

$$S=\sum \varepsilon^{ax^m+bx^n}.$$

3. Обозначая буквою n общий наибольший делитель чисел s и $p-1$, мы для сумм

$$S=\sum \varepsilon^{ax^s+bx^l};\qquad S=\sum \varepsilon^{ax^s+bx}$$

получаем общую оценку ($h = 1$)

$$S = O\left(p^{\frac{3}{4}} \left\{ sn + \frac{sn^3}{\sqrt{p}} \right\}^{\frac{1}{4}} \right).$$

При $1 < n < p^{\frac{1}{3}}$ это оценка лучше той, которая получена в моих предыдущих работах. Соответственным образом улучшается оценка суммы, подобной второй из вышеприведенных, но распространенной на часть полной системы вычетов; $x = 1, 2, \ldots, U$; $0 < U < p$, а также остаточный член в формуле, выражающей число решений сравнения $yx^s \equiv 1$.

Пример. Если s постоянное, k не делится на p, то число T решений сравнения

$$yx^s \equiv k$$

с условием, что y и x находятся среди чисел

$$y = 1, 2, \ldots, O;\ 0 < U < p$$
$$x = 1, 2, \ldots, V;\ 0 < V < p,$$

выражается формулой

$$T \equiv \frac{UV}{p} + O\left(p^{\frac{3}{4}} (\lg p)^2 \right).$$

4. Сумма

$$T = \sum\sum r^{ax^2 + bxy + cy^2},$$

распространенная лишь на те пары значений

$$x = 0, 1, \ldots, p-1$$
$$y = 0, 1, \ldots, p-1,$$

которые удовлетворяют сравнению

$$\alpha x^2 + \beta xy + \gamma y^2 \equiv k,$$

выражается формулой

$$T = \sum_{m=0}^{p-1} r^{mk} \left(\frac{B^2 - 4AC}{p} \right) + W;\ A = a - m\alpha;\ B = b - m\beta;\ C = c - m\gamma,$$

где W сумма, в состав которой входят слагаемые вида:

$\sigma\sqrt{p}\left(\frac{A}{p}\right) r^{mk}$, если $B^2 - 4AC$ делится на p, A не делится на p.

$\sigma\sqrt{p}\left(\frac{C}{p}\right) r^{mk}$, если $B^2 - 4AC$ и A делятся на p, C не делится на p.

pr^{mk}, если A, B и C делятся на p.

5. Если $\beta^2 - 4\alpha\gamma$ и k не делятся на p и ни при каком m не выполняется условие $A \equiv B \equiv C \equiv 0$, то

$$T = O\left(p^{\frac{3}{4}} \right).$$

Пример. Если a и b не делятся на p, то

$$\sum e^{\frac{2\pi i}{p}(ax^2+bx^3)} = O\left(p^{\frac{3}{4}}\right).$$

6. Метод пункта 1 распространяется и на суммы такого общего вида;

$$\sum_{x=1}^{U} e^{\frac{2\pi i}{p}(ax^{\alpha}+bx^{\beta}+\ldots+my^{\mu}+nz^{\nu}+\ldots)},$$

где $a, b, \ldots, m, n, \ldots$ не делятся на p и все $\alpha, \beta, \ldots, \mu, \nu, \ldots$ положительные.*

Физико-математический институт Академии Наук
им. В. А. Стеклова. Ленинград.

Поступило
8 I 1934.

MATHEMATICS

TRIGONOMETRICAL POLYNOMIALS FOR COMPLICATED MODULI

By I. VINOGRADOW, Member of the Academy

SUMMARY

In this paper I give a generalization of my previous results concerning trigonometrical expressions (Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS, 1933, Nos 5, 6; 1934, Nos 1, 2) from the case of a prime modulus to any modulus. I investigate also some new trigonometrical expressions for a prime modulus.

V. Steklov Physico-Mathematical Institute
of the Academy of Sciences. Leningrad.

Received
8. I. 1934.

---

* Когда моя статья уже была набрана, мне стало известно о работе Mordell'я где он улучшает оценку Вейля для сумм

$$\sum_{x=0}^{p-1} e^{\frac{2\pi i}{p}(ax^m+\ldots+hx^n)}$$

Сумм вида, указанного в пункте 6, Mordell не рассматривает, но следует отметить, что его метод при $U=p-1$ применим и к этим суммам, причем получается оценка:

$$O\left(p^{1-\frac{1}{2k}}\right),$$

где k число членов в показателе. Отсюда, способом, неоднократно применяемым в моих работах, можно дать оценки и для случая любого U.

Работы Mordell'я я еще не имею, и эти замечания основаны на сообщении о ней А. О. Гельфонда, которому выражаю благодарность.

С. Н. БЕРНШТЕЙН

О РАССЕЯНИИ С ПОГЛОЩЕНИЕМ

1. Пусть будет:

$$\Delta y = A(y, t, \sqrt{\Delta t})\,\Delta t + f(\alpha_t, y, t, \sqrt{\Delta t})\,\sqrt{\Delta t} \qquad [1]$$

уравнение, зависящее от одной или нескольких случайных величин α_t, причем величины α_t, соответствующие последовательным мгновениям t, являются независимыми.

Предполагается, что

$$\left.\begin{aligned} &Ef(\alpha, y, t, \sqrt{\Delta t}) = 0,\\ &\lim_{\Delta t=0} \frac{Ef^2(\alpha, y, t, \sqrt{\Delta t})}{\Delta t} = B(y, t) > 0,\\ &\lim_{\Delta t=0} \frac{E\left|f^3(\alpha, y, t, \sqrt{\Delta t})\right|}{\Delta t} = 0\\ &\lim A(y, t, \sqrt{\Delta t}) = A(y, t). \end{aligned}\right\} \qquad [1\text{ bis}]$$

Пусть $p_0(y)$ будет дифференциальная функция распределения вероятностей y для $t=0$; требуется определить функцию вероятностей $p(y, t)$ в любой момент $t>0$ в заданном интервале (a, b), предполагая, что в уравнении [1], которому удовлетворяют последовательные значения y, приращение Δt стремится к нулю, и что, с другой стороны, как только некоторое промежуточное значение y выходит из интервала (a, b), последующие значения y перестанут удовлетворять уравнению [1] и должны будут оставаться вне интервала (a, b).

В моей заметке „О дифференциальном уравнении Фоккер-Планка“ * я указал разрешение этой задачи, но в первой части ** моего мемуара „Основы теории стохастических дифференциальных уравнений“ я не останавливался на данном вопросе. Существование решения может быть установлено применяемым в указанном мемуаре методом, но для устранения всяких сомнений нужно еще несколько дополнительных замечаний.

Для этой цели заметим, что согласно теореме V приведенного мемуара мы можем утверждать существование предельного (для $\Delta t \to 0$) распределения вероятностей величины y_ε, удовлетворяющей уравнению

$$\Delta y_\varepsilon = A\lambda^2(y_\varepsilon) + f\lambda(y_\varepsilon)\sqrt{\Delta t},$$

где $\lambda(y)=1$ при $a \leqslant y \leqslant b$, $\lambda(y)=0$ для $y \leqslant a-\varepsilon$ и для $y \geqslant b+\varepsilon$, если $\lambda(y)$ останется конечным со своими производными трех первых порядков также в интервалах $(a-\varepsilon, a)$ и $(b, b+\varepsilon)$, и к тому же плотность вероятностей этого предельного распределения $p_\varepsilon(y, t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial(A\lambda^2 p)}{\partial y} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2(B\lambda^2 p)}{\partial y^2}, \qquad [2]$$

* C. R., t. 196 (10 Avril, 1933).

** Труды Физ.-мат. инст. АН СССР, т. V.

которое для $(a<y<b)$ приводится к

$$\frac{\partial p}{\partial t}=-\frac{\partial (Ap)}{\partial y}+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 (Bp)}{\partial y^2}, \qquad [3]$$

если $p(y, 0)$ допускает* конечные производные трех первых порядков и $p(y, 0)=0$ для $y\leqslant -a$ и $y\geqslant b$.

Ясно, что $\varepsilon\to 0$ как раз отвечает условиям нашей задачи (поглощение на концах a, b). Притом, p_ε со своими производными первых двух порядков будет стремиться** в промежутке (a, b) к функции $p(y, t)$ и соответствующим ее производным, которые будут ограниченными.*** Следовательно, $p(y, t)$ будет удовлетворять тому же уравнению [3] в интервале (a, b), приводясь при $t=0$ к первоначальной функции $p(y, 0)$; чтобы вполне определить это решение уравнения [3], мы должны доказать, что

$$\lim_{\varepsilon=0} p_\varepsilon = 0$$

для $y=a$ и $y=b$ при любом $t>0$.

В самом деле, проинтегрируем уравнение [2] трижды по y (например начиная с $y=0$ в предположении, что $a<0<b$) и 1 раз по t (от $t_0>0$). Будем иметь, при любом ε,

$$\int_0^y\int_0^{y_2}\int_0^{y_1} p_\varepsilon\, dy_0\, dy_1\, dy_2 + \int_0^y\int_0^{y_1}\int_{t_0}^{t} \lambda^2 Ap_\varepsilon\, dt dy_0\, dy_1 + C_0(t)\, y^2 + C_1(t)\, y + \varphi(y) = \frac{1}{2}\int_0^{y_1}\int_{t_0}^{t} \lambda^2 Bp_\varepsilon\, dt_1\, dy_1, \qquad [4]$$

где C_0, C_1 и φ ограничены так же, как их производные первых двух порядков.**** Следовательно, приращение первой части равенства, соответствующее переходу y от b к $b+\varepsilon$, меньше $M\varepsilon$, где M — постоянная, не зависящая от ε.

Итак,

$$\int_b^{b+\varepsilon}\int_{t_0}^{t} \lambda^2 Bp_\varepsilon\, dt_1\, dy_1 < 2M\varepsilon,$$

и, следовательно, имеем также

$$\left|\int_b^{b+\varepsilon}\int_{t_0}^{t} \lambda^2 Ap_\varepsilon\, dt_1\, dy_1\right| < 2M_1\varepsilon,$$

где M_1 независимо от ε (так как $\frac{A}{B}$ ограничено).

* Можно было бы избавиться от этого ограничения, но мы здесь не займемся этим вопросом, к которому в скором времени вернемся.

** Когда ε стремится к нулю подходящим образом.

*** Loc. cit.

**** $c_1(t)=\frac{1}{2}\int_{t_0}^{t} B(0, t_1)\, p_\varepsilon(0, t_1)\, dt_1$, $C_0(t)=\frac{1}{4}\int_{t_0}^{t}\left(\frac{\partial (Bp_\varepsilon)}{\partial y}\right)_{y=0} dt_1 - \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t} A(0, t_1)\, p(0, t_1)\, dt_1$,

$$\varphi(y)=-\int_0^{y_0}\int_0^{y_2}\int_0^{y_1} p_\varepsilon(y_0, t_0)\, dy_0\, dy_1\, dy_2.$$

При таких условиях, дифференцируя уравнение [4] по y, мы видим, что первая часть равенства:

$$\int_0^y \int_0^{y_1} p_\varepsilon \, dy_0 \, dy_1 + \int_0^y \int_{t_0}^t \lambda^2 A p_\varepsilon \, dy_1 \, dt + 2c_0(t)\, y + c_1(t) + \varphi'(y) = \frac{1}{2} \int_{t_0}^t \lambda^2 B p_\varepsilon \, dt,$$

испытывает вариацию меньшую, чем $N\varepsilon$, где N не зависит от ε, при переходе y от b к $b+\varepsilon$; следовательно, принимая во внимание, что $\lambda(b)=1$, $\lambda(b+\varepsilon)=0$, имеем:

$$\frac{1}{2} \int_{t_0}^t B(b,t)\, p_\varepsilon(b,t)\, dt < N\varepsilon.$$

Из этого следует, что, переходя к пределу $\varepsilon = 0$, у нас будет

$$\int_{t_0}^t B(b,t)\, p(b,t)\, dt = 0;$$

значит, $p(b,t) = 0$, при любом $t \geqslant t_0 > 0$.

Указанные условия полностью определяют решение уравнения [3]; значит, предельное распределение является единственным, каким бы способом ни стремилось к нулю ε и при любом выборе функции $\lambda(y)$.

2. Задача может быть несколько обобщена, если вместо того, чтобы полагать величины a, b неизменными, положить их изменяющимися с t. Замена переменных позволяет свести этот случай к предыдущему.

В том случае, когда имеется лишь один поглощающий конец [например, $a = -\infty$ и $b = \varphi(t)$] достаточно положить $x = y - \varphi(t)$.

В случае, когда оба конца, $\varphi(t)$ и $\psi(t)$ ($\varphi > \psi$), являются конечными, можно положить

$$y = \frac{\varphi + \psi}{2} + \frac{x}{2}(\varphi - \psi);$$

таким образом получается:

$$\Delta x = \frac{2}{\varphi - \psi}\left[A\Delta t + f\sqrt{\Delta t} - \frac{\Delta t}{2}(\varphi' + \psi' + x\varphi' - x\psi')\right],$$

и x остается в интервале $(-1, +1)$, когда $\psi(t) < y < \varphi(t)$.

Закон вероятностей $p_1(x,t) = \frac{\varphi - \psi}{2}\, p\left(\frac{\varphi + \psi}{2} + \frac{x}{2}(\varphi - \psi), t\right)$, таким образом, удовлетворяет уравнению:

$$(\varphi - \psi)\frac{\partial p_1}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[2A + (\psi' - \varphi')x - \varphi' - \psi'\right] p_1 + \frac{2}{\varphi - \psi}\frac{\partial^2 (B p_1)}{\partial x^2}$$

для $|x| \leqslant 1$ и $p_1 = 0$ для $x = \pm 1$. Значит, $p(y,t)$ удовлетворяет уравнению:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial (Ap)}{\partial y} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 (Bp)}{\partial y^2}$$

при условиях начальных и при условиях предельных

$$p(\varphi(t), t) = p(\psi(t), t) = 0.$$

Заметим, что вероятность поглощения в интервале времени $(t, t+dt)$ равняется, вообще

$$-\int_{\psi(t)}^{\varphi(t)} \frac{\partial p}{\partial t}\, dy = \left(Ap - \frac{1}{2}\frac{\partial Bp}{\partial y}\right)\Bigg|_{\psi(t)}^{\varphi(t)} = \frac{1}{2} B \frac{\partial p}{\partial y}\Bigg|_{\psi(t)}^{\varphi(t)}.$$

3. Пусть будет, например, $\varphi(t) = b + ct$, $\psi(t) = ct$, $A = 0$, $B = \sigma^2$ (свободное броуновское движение между двумя поглощающими концами, находящимися в равномерном движении со скоростью $c > 0$). Это приводит нас к решению уравнения

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial y^2}$$

с предельными условиями $p(ct, t) = p(b + ct, t) = 0$. Получим такое частное решение:

$$p_m(y,t) = e^{\beta y + \alpha_m t} \sin \frac{m\pi}{b}(y - ct),$$

где

$$\beta = -\frac{c}{\sigma^2}, \quad \alpha_m = \frac{1}{2}\left[\frac{c^2}{\sigma^2} - \frac{m^2\pi^2\sigma^2}{b^2}\right];$$

полагая $y - ct = u$, имеем

$$p_m(u + ct, t) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{c^2}{\sigma^2} + \frac{m^2\pi^2\sigma^2}{b^2}\right)t - \frac{cu}{\sigma^2}} \sin \frac{m\pi u}{b}.$$

Общее решение представляется в форме

$$p = \sum_{m=1}^{\infty} A_m p_m,$$

где A_m суть произвольные постоянные. Итак, если исходная начальная плотность

$$p(y, 0) = e^{-\frac{cy}{\sigma^2}} \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin \frac{m\pi y}{b} \qquad \left(\int_0^b p(y, 0)\, dy = 1\right)$$

дана, то плотность вероятностей $p(y, t) = p(u + ct, t)$, отвечающая равномерному движению со скоростью c поглощающих концов в точке имеющей относительную абсциссу u $(0 < u < b)$, равняется

$$p(u + ct, t) = e^{-\frac{c^2}{2\sigma^2}t} P(u, t),$$

где

$$P(y, t) = \sum_{m=1}^{\infty} A_m e^{-\frac{m^2\pi^2\sigma^2}{2b^2}t - \frac{cy}{\sigma^2}} \sin \frac{m\pi y}{b}.$$

Следовательно, коэффициент разреженности в момент t

$$\frac{p(u + ct, t)}{p(u, 0)} = e^{-\frac{c^2 t}{2\sigma^2}} \frac{\sum A_m e^{-\frac{m^2\pi^2\sigma^2 t}{2b^2}} \sin \frac{m\pi y}{b}}{\sum A_m \sin \frac{m\pi y}{b}},$$

в точке u равняется произведению коэффициента, соответствующего случаю неподвижных концов при исходном распределении $\lambda e^{\frac{cu}{\sigma^2}} p(u, 0$ (λ — нормирующая постоянная), на множитель $e^{-\frac{c^2 t}{2\sigma^2}}$, независящий от u.

Поступило
19 I 1934.

MATHÉMATIQUES

SUR LA DIFFUSION AVEC ABSORPTION

Par S. BERNSTEIN, de l'Académie

Le problème dont il s'agit est le suivant: soit [1]* une équation dépendant d'une ou de plusieurs grandeurs aléatoires, les grandeurs α_t correspondant à des instants successifs t étant indépendantes. On admet [1 bis].

$p_0(y)$ étant la fonction différentielle de distribution des probabilités de y pour $t=0$, il s'agit de déterminer la fonction des probabilités $p(y, t)$ à un moment quelconque $t>0$, dans un intervalle fixe (a, b), en supposant que dans l'équation [1], à laquelle satisfont les valeurs successives de y, l'accroissement Δt tend vers 0 et que d'autre part, dès qu'une valeur intermédiaire de y sort de l'intervalle (a, b), les valeurs successives de y cesseront de satisfaire à [1] et devront rester en dehors de l'intervalle $[a, b]$.

„Il résulte du théorème V du Mémoire** „Principes de la théorie des équations différentielles stochastiques" que la distribution limite pour $\Delta t \to 0$ des probabilités de la grandeur y_ε satisfaisant à l'équation

$$\Delta y_\varepsilon = A\lambda^2_{(y)} + f\lambda_{(y)}\sqrt{\Delta t},$$

où $\lambda(y)=1$ pour $a \leqslant y \leqslant b$, $\lambda(y)=0$ pour $y \leqslant a-\varepsilon$ et pour $y \geqslant b+\varepsilon$ tend vers une limite, pourvu que $\lambda(y)$ reste finie et continue avec ses dérivées des 3 premiers ordres dans les intervalles $(a-\varepsilon, a)$ et $(b, b+\varepsilon)$ également, et de plus que la densité de probabilité de cette distribution limite $p_\varepsilon(y, t)$ satisfait à l'équation [2] qui pour $(a<y<b)$ se réduit à [3], pourvu que $p(y, 0)$ admette des dérivées finies des 3 premiers ordres, et $p(y, 0)=0$ pour $y \leqslant -a$ et $y \geqslant b$.

Il est clair que $\varepsilon \to 0$ correspond précisément aux conditions de notre problème (absorption aux extrémités a, b).

D'après le raisonnement appliqué au même endroit dans des conditions analogues, p_ε ainsi que ses dérivées des deux premiers ordres, tendra dans l'intervalle (a, b) vers une fonction $p(y, t)$ et les dérivées respectives de celle-ci qui seront bornées. Par suite, $p(y, t)$ satisfera nécessairement à la même équation [3] dans l'intervalle (a, b) en se réduisant pour $t=0$ à la fonction initiale $p(y, 0)$; pour déterminer complètement cette solution de l'équation [3] nous démontrons que

$$\lim_{\varepsilon=0} p_\varepsilon = 0$$

pour $y=a$ et $y=b$, quel que soit $t>0$.

Nous étendons ensuite le résultat aux cas où $a(t)<b(t)$ dépendent de t.

Manuscrit reçu
e 19. I. 1934.

---

* Les nombres entre parenthèses carrées désignent les formules figurant sous le même titre dans le texte russe.

** Travaux de l'Institut Phys.-Math. de l'Ac. d. Sci. de l'URSS, t. 5.

МАТЕМАТИКА

В. Д. КУПРАДЗЕ

ТЕОРЕМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ И ЕДИНСТВЕННОСТИ В ТЕОРИИ ДИФФРАКЦИИ

(*Представлено академиком И. М. Виноградовым 20 XII 1933*)

В этой статье мы даем основные идеи доказательства теорем, формулированных в статье „Интегральные уравнения для электромагнитных волн“ (ДАН, № 4, 1934).[1]

Теорема 1. *Если k не есть характеристическое число внутренней задачи Neumann'a*

$$\Delta u + k^2 u = 0 \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_i = 0, \tag{13}$$

$\lambda = +1$ *не может быть характеристическим числом уравнения* (D_e).

Допустим противоположное. Тогда транспонированное однородное должно иметь не нулевые решении:

$$2i\mu(\sigma) + \int_0^l \mu(s)\, K(\sigma, s, k)\, ds = 0 \tag{14}$$

$[H_1^{(2)} \cos\varphi = K(s, \sigma, k)$; тогда очевидно $H_1^{(2)}(kr)\cos\psi = K(\sigma, s, k)]$. Но [14] есть уравнение (N_i) и $\mu(s)$, найденное из [14] и подставленное в [1], дает

$$u^*(x, y) = \int_0^l \mu(s)\, H_0^{(2)}(kr)\, ds, \quad \text{т. е.}$$

решение задачи [13].

Но так как по условию k не есть характеристическое число, то

$$u_i^*(x, y) \equiv 0.$$

Вследствие непрерывности потенциала простого слоя

$$u_e^*(x, y) \equiv 0.$$

С другой стороны, $u^*(x, y)$ удовлетворяет „принципу излучения“ на бесконечности, и по доказанной нами в одной из предыдущих работ[2] теореме единственности

$$u^*(x, y) \equiv 0 \quad \text{всюду; отсюда:}$$

$$\left(\frac{\partial u^*}{\partial n}\right)_e - \left(\frac{\partial u^*}{\partial n}\right)_i = -4\nu(\sigma)\, i = 0, \quad \text{и} \quad \nu(\sigma) = 0,$$

что противоречит нашему предположению, и теорема доказана.

Аналогично доказывается

Теорема 2. *Если k не есть характеристическое число внутренней задачи Dirichlet*

$$\Delta u + k^2 u = 0, \qquad [u_i] = 0,$$

то $\lambda = -1$ *не будет характеристическим числом уравнения* (N_e).

[1] Нумерация формул продолжает нумерацию предыдущей статьи.

[2] О принципе излучения А. Зоммерфельда, ДАН, № 2, 1934.

Теорема 3. *Если $k=k^*$ есть характеристическое число внутренней задачи Neumann'a, то $\lambda=-1$ есть характеристическое число уравнения (D_e).*

Пусть $u_1, u_2 \ldots u_n$ n фундаментальных функций, соответствующих характеристическому числу $k=k^*$ и $\mu_1, \mu_2 \ldots \mu_m$ m решений уравнения

$$2i\mu(\sigma)+\int_0^l \mu(s)\,K(\sigma, s, k^*)\,ds=0,$$

соответствующих характеристическому числу $\lambda=-1$.

Покажем, что

$$m \not> n.$$

Допустим обратное и составим с помощью $\mu_k (k=1, \ldots m)$ потенциалы:

$$u_k^*(x, y)=\int_0^l \mu_i(s)\,H_0^{(2)}(kr)\,ds \qquad (k=1, \ldots m),$$

являющиеся решениями задачи

$$\Delta u+k^2 u=0, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_i=0,$$

Следовательно:

$$u_k=u_k^* (k=1, 2 \ldots n), \quad \text{и} \quad u_{n+1}, u_{n+2} \ldots u_m$$

должны быть нулями или совпадать с предыдущими с точностью до постоянных; отсюда следует:

$$0=\int_0^l \sum \mu_i(s)\,a_i\,H_0^{(2)}(kr)\,ds.$$

Повторяя рассуждение, примененное при доказательстве теоремы 1 покажем, что

$$\sum a_i \mu_i(s)=0,$$

что противоречит предположению о линейной независимости $\mu_i(s)$; таким образом показано, что

$$m \not> n.$$

Покажем, что

$$m \not< n.$$

Обозначим контурные значения u_k $(k=1, 2 \ldots n)$

$$[u_k]_\gamma=4i\mu_k(s).$$

Составим потенциалы двойных слоев:

$$W_k=\int_0^l \mu_k(s)\,\frac{\partial}{\partial n} H_0^{(2)}(kr)\,ds \qquad (k=1, 2 \ldots n).$$

Согласно [5]

$$(W_k)_e-(W_k)_i=4i\mu_k(\sigma).$$

Составим функцию

$$u^{(k)}=u_k \text{ внутри } (\gamma)$$
$$=0 \text{ вне } (\gamma)$$

и рассмотрим разность

$$\chi_k=W_k-u^{(k)}.$$

Ясно что x_k удовлетворяет следующим условиям:

$$\Delta\chi_k + k^{*2}\chi_k = 0, \quad (\chi_k)_e - (\chi_k)_i = 0, \quad \left(\frac{\partial\chi_k}{\partial n}\right)_e - \left(\frac{\partial\chi_k}{\partial n}\right)_i = 0,$$

и „принципу излучения“ на бесконечности; по теореме об единственности

$$\chi_k = 0, \quad \text{т. е.} \quad W_k = u_k \quad (k = 1, 2 \ldots n).$$

Таким образом, мы показали, что все фундаментальные функции задачи (N_i) могут быть представлены в виде потенциалов вида [2] и следовательно уравнение [14] не может иметь меньше чем n решений; окончательно имеем: $m = n$.

Теорема 4. *Если $k = k^*$ есть характеристическое число внутренней задачи Dirichlet, то $\lambda = -1$ есть характеристическое число уравнения (N_e).*
Доказательство аналогичное.

Соединяя теоремы 1 и 3, 2 и 4, получаем теоремы 1 и 2 предыдущей работы.

Уравнение (D_e) и (N_e) решают задачу о дифракции около произвольного контура волны любой частоты, кроме некоторого дискретного ряда частот (k^*), при которых $\lambda = -1$ и $\lambda = +1$ оказываются характеристическими числами. В этом случае, как известно, необходимо потребовать ортогональность заданных потенциалов $[\omega(\sigma), \tau(\sigma)]$ ко всем фундаментальным решениям соответствующих транспонированных однородных интегральных уравнений. Чтобы полностью решить вопрос и в этом случае для произвольных правых частей уравнения (D_e) и (N_e) поступаем следующим образом.

Фундаментальные функции уравнения

$$2i\mu(\sigma) - \int_0^l \mu(s)\, K(\sigma, s, k^*)\, ds = 0,$$

как мы уже видели из теоремы 3, являются контурными значениями фундаментальных функций задачи

$$\Delta u + k^{*2} u = 0,$$
$$\left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_i = 0.$$

Пусть эти контурные значения будут:

$$\psi_r(s) = 4i\mu_r(s) \quad (r = 1, 2, \ldots n).$$

Допустим, что мы построили такие решения внешней задачи Dirichlet

$$\Delta u + k^2 u = 0$$
$$u_r = \psi_r(s) \qquad (\text{на } \gamma),$$

которые на бесконечности удовлетворяют „принципу излучения“, тогда строим функцию

$$\bar{\omega}(\sigma) = \omega(\sigma) - \sum_{r=1}^{n} \psi_r(\sigma) \int \omega(s)\, \psi_r(s)\, ds.$$

Если $\psi_r(s)$ соответственно нормированы, имеем:

$$\int \bar{\omega}(\sigma)\, \psi_k(\sigma)\, d\sigma = \int \omega(\sigma)\, \varphi_k(\sigma)\, d\sigma - \int \omega(\sigma)\, \psi_k(\sigma)\, d\sigma = 0,$$

т. е. для $\bar{\omega}(\sigma)$ условие необходимое для разрешимости неоднородного интегрального уравнения выполнено, и задача полностью решена для исключенных выше характеристических частот.

Физико-математический институт
Академии Наук им. П. А. Стеклова. Ленинград.

Поступило
17 XII 1938.

MATHEMATIK

EXISTENZBEVEIS UND EINDEUTIGKEITSTHEOREM IN DER DIFFRAKTIONSTHEORIE

Von V. KUPRADZE

(*Vorgelegt von I. Vinogradow, Mitglied der Akademie, d. 20. XII. 1933*)

Im vorliegenden bringen wir die Grundgedanken der Beweisführung für die in unserem vorhergehenden Aufsatze: „Integralgleichungen für elektromagnetische Wellen“[1] formulierten Theoreme.

Theorem 1. *Ist k nicht eine charakteristische Zahl des inneren Neumannschen Problems*

$$\Delta u + k^2 u = 0; \quad \left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_i = 0, \qquad [13]$$

so kann $\lambda = -1$ *nicht eine charakteristische Zahl von Gleichung* (D_e) *sein.*

Nehmen wir dass Gegenteil an. Dass muss die transponierte homogene Gleichung von der Null verschiedene Lösungen haben:

$$2i\mu(\sigma) - \int_0^l \mu(s) K(\sigma, s, k)\, ds = 0 \qquad [14]$$

$[H_1^{(2)}(kr)\cos\varphi = K(s, \sigma, k)$; dann ist augenscheinlich $H_1^{(2)}(kr)\cos\psi = K(\sigma, s, k)]$.

Aber [14] ist die Gleichung (N_i) und $\mu(s)$, aus [14] ermittelt und in [1] eingesetzt, ergibt:

$$u^*(x, y) = \int_0^l \mu(s) H_0^{(2)}(kr)\, ds,$$

d. i. die Lösung von Aufgabe [13]. Da jedoch k nach der Ausgangsbedingung nicht eine charakteristische Zahl ist, so ist

$$u_i^*(x, y) \equiv 0.$$

Wegen der Stetigkeit des Potentials der einfachen Schicht ist auch

$$u_e^*(x, y) \equiv 0.$$

Anderseits genügt $u^*(x, y)$ dem „Ausstrahlungsprinzip“ im Unendlichen und ist laut dem von uns in einer vorhergehenden Arbeit[2] bewiesenen Theorem der Eindeutigkeit überall

$$u^*(x, y) \equiv 0;$$

daraus folgt:

$$\left(\frac{du^*}{dn}\right)_e - \left(\frac{du^*}{dn}\right)_i = -4\nu(\sigma) i = 0 \quad \text{und} \quad \nu(\sigma) = 0,$$

was unserer anfänglichen Annahme widerspricht, womit das Theorem bewiesen ist. Auf analoge Art beweist sich das

Theorem 2. *Wenn k keine charakteristische Zahl des inneren Dirichletschen Problems*

$$\Delta u + k^2 u = 0; [u_i] = 0$$

ist, so wird $\lambda = +1$ *keine charakteristische Zahl von Gleichung* (N_e) *sein.*

[1] C. R. de l'Ac. des Sci. de l'URSS, № 4, 1934. Die Formelnindices sind hier aus der ebenerwähnten vorhergehenden Arbeit forgesetzt.

[2] Über das „Ausstrahlungsprinzip“ von Sommerfeld. (C. R. de l'Ac. des Sci. de l'URSS, № 2, 1934).

Theorem 3. *Wenn $k=k^*$ eine charakteristische Zahl des inneren Neumannschen Problems ist, so ist $\lambda=-1$ eine charakteristische Zahl der Gleichung (D_e).*

Es seien $u_1, u_2 \ldots u_n$ n Eigenfunktionen, welche der charakteristischen Zahl $k=k^*$ entsprechen und $\mu_1, \mu_2, \ldots \mu_m$ m Lösungen der Gleichung

$$2i\mu(\sigma) - \int_0^l \mu(s) K(\sigma, s, k^*)\, ds = 0,$$

welche der charakteristischen Zahl $\lambda=-1$ entsprechen.

Wir wollen zeigen, dass

$$m \not> n.$$

Nehmen wir das Gegenteil an und bilden mit Hilfe von

$$\mu_k \quad (k=1, \ldots m)$$

die Potentiale

$$u_k^*(x, y) = \int_0^l \mu_i(s) H_0^{(2)}(kr)\, ds \qquad (k=1, \ldots m),$$

welche Lösungen des Problems $\Delta u + k^2 u = 0$; $\left(\frac{du}{dn}\right)_i = 0$ sind.

Folglich ist $u_k = u_k^*$ $(k=1, 2, \ldots n)$, und $u_{n+1}, u_{n+2}, \ldots u_m$ müssen Nullen sein oder mit den vorhergehenden Grössen bis auf Konstanten zusammenfallen; hieraus folgt:

$$0 = \int_0^l \sum \mu_i(s) a_i H_0^{(2)}(kr)\, ds.$$

Wenn wir hier die im Falle von Theorem 1 angewandte Beweisführung wiederholen, werden wir zeigen, dass

$$\sum a_i \mu_i(s) = 0,$$

was der Annahme von der linearen Unabhängigkeit der $\mu_i(s)$ widerspricht; somit ist denn bewiesen, dass

$$m \not> n.$$

Nun zeigen wir, dass

$$m \not< n.$$

Bezeichnen wir die Randwerte der u_k $(k=1, 2 \ldots n)$ mit

$$[u_k]_\gamma = 4i\mu_k(s).$$

Bilden wir die Potentiale der doppelten Schichten

$$W_k = \int_0^l \mu_k(s) \frac{\partial}{\partial n} H_0^{(2)}(kr)\, ds \quad (k=1, 2 \ldots n).$$

Laut [5] ist

$$(W_k)_e - (W_k)_i = 4i\mu_k(\theta).$$

Bilden wir die Funktion $u^{(k)} = u_k$ innerhalb von (γ) und $=0$ ausserhalb von (γ) und betrachten die Differenz $x_k = W_k - u^{(k)}$.

Es leuchtet ein, dass x_k den nachfolgenden Bedingungen genügt:

$$\Delta\chi_k + k^{*2}\chi_k = 0, \quad (\chi_k)_e - (\chi_k)_i = 0, \quad \left(\frac{d\chi_k}{dn}\right)_e - \left(\frac{d\chi_k}{dn}\right)_i = 0,$$

sowie dem „Ausstrahlungsprinzip“ im Unendlichen; nach dem Eindeutigkeitstheorem ist $\chi_k = 0$, *d. i.* $W_k = u_k$ $(k=1, 2, \ldots n)$.

Also haben wir gezeigt, dass alle Eigenfunktionen des Problems (N_i) in der Form von Potentialen von der Art [2] dargestellt werden können und folglich Gleichung [14] nicht weniger als n Lösungen haben kann.

So ist denn endgültig

$$m = n.$$

Theorem 4. *Wenn $k = k^*$ eine charakteristische Zahl des inneren Dirichletschen Problems ist, so ist $\lambda = +1$ eine charakteristische Zahl der Gleichung (N_e).*

Der Beweis ist dem vorhergehenden analog.

Wenn wir nun die Theoreme 1 und 3, 2 und 4 zusammenfassen, erhalten wir die Theoreme 1 und 2 unseres obenerwähnten vorhergehenden Aufsatzes.

Die Gleichungen (D_e) und (N_e) lösen das Problem der Diffraktion um einen beliebigen Umriss von beliebiger Frequenz mit Ausnahme einer gewissen diskreten Reihe von Frequenzen (k^*), bei welchen $\lambda = -1$ und $\lambda = +1$ sich als charakteristische Zahlen erweisen. In diesem Falle ist es, bekanntlich, notwendig die Orthogonalität der gegebenen Potentiale $[\omega(\sigma), \tau(\sigma)]$ zu allen Grundlösungen der entsprechenden transponierten homogenen Integralgleichungen zu postulieren. Um die Frage auch in diesem Falle für beliebige rechte Seiten von Gleichungen (D_e) und (N_e) zu lösen, verfahren wir folgendermassen:

Die Eigenfunctionen der Gleichung

$$2i\mu(\sigma) - \int_0^l \mu(s) K(\sigma, s, k^*)\, ds = 0,$$

wie schon aus Theorem 3 ersichtlich war, sind Randwerte der Eigenfunktionen des Problems

$$\Delta u + k^{*2} u = 0$$
$$\left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_i = 0.$$

Es seien diese Randwerte

$$\psi_r(s) = 4i\mu_r(s) \quad (r = 1, 2, \ldots n).$$

Nehmen wir an, dass wir auch die Lösungen des äusseren Dirichletschen Problems konstruiert haben:

$$\Delta u + k^2 u = 0$$
$$u_r = \psi_r(t) \qquad \text{auf } (\gamma),$$

welche in der Unendlichkeit dem „Ausstrahlungsprinzip“ genügen, dann konstruieren wir die Funktion

$$\overline{\omega}(\sigma) = \omega(\sigma) - \sum_{r=1}^{n} \psi_r(\sigma) \int \omega(s)\, \psi_r(s)\, ds.$$

Wenn die $\psi_r(s)$ entsprechend normiert sind, haben wir:

$$\int \overline{\omega}(\sigma)\, \psi_k(\sigma)\, d\sigma = \int \omega(\sigma)\, \varphi_k(\sigma)\, ds - \int \omega(\sigma)\, \psi_k(\sigma)\, ds = 0,$$

d. h. für $\overline{\omega}(\sigma)$ ist die notwendige Lösbarkeitsbedingung für nichthomogene Integralgleichungen erfüllt und das Problem ist gänzlich gelöst für die vorher ausgenommenen charakteristichen Frequenzen.

Mathematisch-Physikalisches Institut
der Akademie der Wissenschaften. Leningrad.

Eingegangen
d. 17. XII. 1938.

ФИЗИКА

В. А. ФОК

ПРИБЛИЖЕННОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ПРОНИКАЮЩИХ ОРБИТ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 21 I 1934*)

Обозначим через $R_{nl}(r)$ радиальную функцию валентного электрона в атоме и через $f(r)$ функцию $f(r)=r\,R_{nl}(r)$. Если пренебречь силами квантового обмена, то функция $f(r)$ будет удовлетворять дифференциальному уравнению

$$\frac{d^2f}{dr^2}+\left\{\frac{2m}{\hbar^2}\left[E+\frac{Ze^2}{r}-V(r)\right]-\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}f=0 \qquad [1]$$

и условию нормировки

$$\int_0^\infty [f(r)]^2\,dr=1. \qquad [2]$$

Цель настоящей работы — дать приближенное представление функции $f(r)$ для того случая, когда главное квантовое число n весьма велико, а азимутальное квантовое число l конечно или равно нулю.* Положим

$$p_1(r)=\frac{2m}{\hbar^2}\left[E+\frac{Ze^2}{r}-V(r)\right];\quad p_2(r)=-\frac{l(l+1)}{r^2}. \qquad [3]$$

Коэффициент при f в уравнении [1] будет равен $p(r)=p_1(r)+p_2(r)$. Обозначим через r_1 корень функции $p_1(r)$, который приближенно равен $r_1=-\frac{e^2}{E}$. При $r<r_1$ будет $p_1(r)>0$, а при $r>r_1$ будет $p_1(r)<0$. При $r\leqslant r_1$ положим

$$x=\int_0^r \sqrt{p_1(r)}\,dr;\qquad x_1=\int_0^{r_1}\sqrt{p_1(r)}\,dr, \qquad [4]$$

а при $r\geqslant r_1$ введем переменную

$$\xi=\int_{r_1}^r \sqrt{-p_1(r)}\,dr. \qquad [5]$$

Положим, далее,

$$f^*(r)=A\sqrt{\frac{dr}{dx}}\cdot\sqrt{x}\,J_{2l+1}(x) \qquad [6]$$

и покажем, что когда r меньше r_1 и не слишком близко к r_1, функция $f^*(r)$ удовлетворяет уравнению, мало отличающемуся от [1]. Уравнение для $f^*(r)$ имеет вид:

$$\frac{d^2f^*}{dr^2}+[p_1(r)+p_2^*(r)]f^*=0, \qquad [7]$$

где $p_1^*(r)$ имеет прежнее значение, а $p_2^*(r)$ равно

$$p_2^*(r)=-\left[4l\,(l+1)+\frac{3}{4}\right]\left(\frac{1}{x}\frac{dx}{dr}\right)^2-\frac{ds}{dr}-s^2, \qquad [8]$$

* Когда числа l и $n-l-1$ оба велики, можно применять несколько видоизмененный способ Ланчоса (Lanczos) (1).

причем

$$s = -\frac{1}{4}\frac{d}{dr}\lg p_1(r). \qquad [9]$$

Когда r не слишком мало, главным членом в коэффициенте при f^* в уравнении [7] является $p_1(r)$, а этот член тот же, что и в точном уравнении [1]. При весьма малых r мы имеем:

$$\left.\begin{aligned} x &= 2\sqrt{\frac{2mZe^2}{h^2}}\cdot\sqrt{r}\left(1-\frac{1}{6}r\frac{V(0)-E}{Ze^2}+\ldots\right) \\ s &= \frac{1}{4r}+\frac{V(0)-E}{4Ze^2}+\ldots \end{aligned}\right\} \qquad [10]$$

откуда на основании [8] получаем:

$$p_2^*(r) = -\frac{l(l+1)}{r^2}+\frac{2}{3}\frac{V(0)-E}{Ze^2}\cdot\frac{l(l+1)}{r}+\ldots \qquad [11]$$

Таким образом, когда $l\neq 0$, функция $p_2^*(r)$ имеет при $r=0$ ту же особенность, как и $p_2(r)$, а когда $l=0$, величина $p_2^*(0)$ остается конечной. Следовательно, уравнение [7] мало отличается от уравнения [1] на всем протяжении от $r=0$ до некоторого r, меньшего r_1.

Вблизи $r=r_1$ уравнение [7] перестает быть верным, так как там $p_2^*(r)$ обращается в бесконечность. Поэтому, мы должны в этой области искать приближенное выражение для $f(r)$ в несколько ином виде. Применяя способ, аналогичный тому, которым пользовался Ланчос (Lanczos) [1] при исследовании явления Штарка в сильных полях, можно приближенно выразить $f(r)$ через Бесселевы функции порядка одна треть. Положим при $r\leqslant r_1$

$$f^{**}(r) = B\sqrt{\frac{dr}{dx}}\cdot\sqrt{x_1-x}\left\{\cos\frac{\pi}{6}J_{\frac{1}{3}}(x_1-x)-\sin\frac{\pi}{6}Y_{\frac{1}{3}}(x_1-x)\right\} \qquad [12a]$$

и при $r\geqslant r_1$

$$f^{**}(r) = \frac{B}{\pi}\sqrt{\frac{dr}{d\zeta}}\sqrt{\zeta}\,K_{\frac{1}{3}}(\zeta), \qquad [12b]$$

где ζ имеет значение [5]. Функция $f^{**}(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2f^{**}}{dr^2}+[p_1(r)+p_2^{**}(r)]f^{**}=0, \qquad [13]$$

где

$$p_2^{**}(r) = \frac{5}{36}\left(\frac{1}{x_1-x}\frac{dx}{dr}\right)^2-\frac{ds}{dr}-s^2, \qquad [14]$$

причем s имеет прежнее значение [9]. Нетрудно проверить, что при $r=r_1$, когда $x=x_1$, величина $p_2^{**}(r)$ остается конечной. Так как, вообще говоря, эта величина, также как и величина $p_2(r)$ в точном уравнении, мала по сравнению с $p_1(r)$, то уравнение [13] будет весьма мало отличаться от точного уравнения [1]. Поэтому и решение его f^{**} должно мало отличаться от решения точного уравнения.

Мы имеем, таким образом, для искомой волновой функции $f(r)$ два приближенных представления, а именно [6] и [12a] или [12b]. Первое из них справедливо от $r=0$ до некоторого среднего r, меньшего r_1, а второе от этого среднего r до $r=\infty$. На среднем участке, где оба числа

x и $x_1 - x$ велики, справедливы оба представления, и они должны там приближенно совпадать. В самом деле, заменяя Бесселевы функции их асимптотическими выражениями, будем иметь:

$$f^{*}(r) \simeq A \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{dr}{dx}} \cos\left((x - l\pi - \frac{3}{4}\pi\right), \qquad [15]$$

$$f^{**}(r) \simeq B \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{dr}{dx}} \cos\left(x_1 - x - \frac{1}{4}\pi\right). \qquad [16]$$

Эти выражения должны тождественно равняться друг другу, что может иметь место лишь в том случае, если сумма аргументов у косинусов равна целому кратному π, т. е. величине $n_r\pi$, где n_r есть радиальное квантовое число. Отсюда

$$x_1 = \frac{\sqrt{2m}}{h} \int_0^{r_1} \sqrt{E + \frac{Ze^2}{r} - V(r)}\, dr = (n_r + l + 1)\,\pi = n\pi, \qquad [17]$$

где n есть главное квантовое число.

Мы получили, таким образом, квантовое условие Бора (Bohr), применявшееся в старой квантовой механике, причем не с половинными, а с целыми квантовыми числами. Выведенное Крамерсом (Kramers) правило квантования с половинными квантовыми числами не является, таким образом, универсальным, а применимо лишь в тех случаях, когда особые точки функции $p(r)$ (коэффициент при f в уравнении [1]) лежат далеко от ее корней.

Подставив в [15] и [16] вместо x_1 его значение $n\pi$, мы получим совпадение, если постоянные A и B будут связаны соотношением:

$$A = B \cdot (-1)^{n-l-1}. \qquad [18]$$

Постоянная A определяется (с точностью до знака) из условия нормировки [2]. Для приближенного определения ее воспользуемся тем, что главным участком интегрирования в [2] является тот, на котором справедливы выражения [15] и [16]. В качестве верхнего предела мы можем взять, вместо $r = \infty$, значение $r = r_1$, а после подстановки [15] в [2] мы можем заменить квадрат косинуса его средним значением, равным $\frac{1}{2}$. Мы получим тогда:

$$\frac{1}{\pi} A^2 \cdot \int_0^{r_1} \frac{dr}{\sqrt{p_1(r)}} = 1. \qquad [19]$$

Если мы воспользуемся выражением [3] для $p_1(r)$ и будем считать в уравнении [17] число n непрерывным параметром, мы можем написать уравнение [19] в виде:

$$A^2 = \frac{m}{h^2} \frac{dE}{dn}. \qquad [20]$$

Отсюда легко получается предельное выражение:

$$\lim_{r \to 0} \left(\frac{R_{nl}(r)}{r^l}\right)^2 \simeq \frac{2m}{h^2} \frac{dE}{dn} \frac{\left(2\frac{Z}{a}\right)^{2l+1}}{(2l+1)!}, \qquad [21]$$

где $a=\frac{h^2}{me^2}$ есть радиус Боровской водородной орбиты. Частным случаем этого выражения (для $l=0$) пользуются в своей работе о магнитных моментах ядер Ферми и Сегре (Fermi, Segrè) (2), которые приводят его без вывода. Для иона водородного типа формула [21] дает, при $l=0$, точное выражение

$$\{R_{n0}(0)\}^2=\frac{4Z^3}{a^3n^3}. \qquad [22]$$

В заключение заметим, что выражение [6] применимо и в случае сплошного спектра, если только параметр энергии E достаточно мал; в этом случае выражение [6] справедливо равномерно при всех значениях r от $r=0$ до $r=\infty$. Если $E=0$, то для иона водородного типа выражение [6] явление точным.

Гос. Оптический институт.
Ленинград.

Получено
21 I 1934.

PHYSIK

ANGENAHERTE DARSTELLUNG DER WELLENFUNKTIONEN DURCHDRINGENDER BAHNEN

Von V. FOCK

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 21. I. 1934*)

Wir bezeichnen mit $R_{nl}(r)$ die radiale Wellenfunktion des Valenzelektrons eines Atoms und setzen $f(r)=r\,R_{nl}(r)$. Vernachlässigt man die Austauschkräfte, so genügt $f(r)$ der Differentialgleichung

$$\frac{d^2f}{dr^2}+\left\{\frac{2m}{h^2}\left[E+\frac{Ze^2}{r}-V(r)\right]-\frac{l(l+1)}{r}\right\}f=0 \qquad [1]$$

und der Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty [f(r)]^2\,dr=1. \qquad [2]$$

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, für die Funktion $f(r)$ eine angenäherte Darstellung zu geben, und zwar für den Fall, wo die Hauptquantenzahl n sehr gross, die azimutale Quantenzahl l dagegen endlich oder gleich Null ist*. Wir setzen

$$p_1(r)=\frac{2m}{h^2}\left[E+\frac{Ze}{r}-V(r)\right];\quad p_2(r)=-\frac{l(l+1)}{r^2}. \qquad [3]$$

Der Koeffizient von f in Gleichung [1] ist gleich $p(r)=p_1(r)+p_2(r)$. Wir bezeichnen mit r_1 die Nullstelle der Funktion $p_1(r)$, welche angenähert

* Wenn beide Zahlen l und $n-l-1$ sehr gross sind, ist das (etwas modifizierte) Verfahren von C. Lanczos (1) anwendbar.

gleich $r_1 = -\frac{e^2}{E}$ ist. Für $r < r_1$ wird $p_1(r) > 0$, für $r > r_1$ dagegen $p_1(r) < 0$. Für $r \leqslant r_1$ setzen wir

$$x = \int_0^r \sqrt{p_1(r)}\, dr; \qquad x_1 = \int_0^{r_1} \sqrt{p_1(r)}\, dr \tag{4}$$

und für $r \geqslant r_1$ führen wir die Variable

$$\zeta = \int_{r_1}^r \sqrt{-p_1(r)}\, dr \tag{5}$$

ein. Wir setzen ferner

$$f^*(r) = A \sqrt{\frac{dr}{dx}} \cdot \sqrt{x}\, J_{2l+1}(x) \tag{6}$$

Wir wollen zeigen, dass, falls r kleiner als r_1 und die Differenz $r_1 - r$ gross ist, die Funktion $f^*(r)$ einer Differentialgleichung genügt, die sich nur wenig von Gleichung [1] unterscheidet. Die Differentialgleichung für $f^*(r)$ lautet:

$$\frac{d^2 f^*}{dr^2} + [p_1(r) + p_2^*(r)]\, f^* = 0, \tag{7}$$

wo $p_1(r)$ die frühere Bedeutung [3] hat, während $p_2^*(r)$ gleich

$$p_2^*(r) = -\left[4l(l+1) + \frac{3}{4}\right]\left(\frac{1}{x}\frac{dx}{dr}\right)^2 - \frac{ds}{dr} - s^2 \tag{8}$$

ist, mit

$$s = -\frac{1}{4}\frac{d}{dr} \lg p_1(r). \tag{9}$$

Für nicht zu kleine r ist im Koeffizienten von f^* in Gleichung [7] das Glied $p_1(r)$ ausschlaggebend; dieses Glied fällt aber mit dem Hauptglied in der exakten Gleichung [1] zusammen. Für sehr kleine Werte von r haben wir

$$\left.\begin{aligned} x &= 2\sqrt{\frac{2mZe^2}{h^2}} \cdot \sqrt{r}\left(1 - \frac{1}{6} r \frac{V(0) - E}{Ze^2} + \ldots\right) \\ s &= \frac{1}{4r} + \frac{V(0) - E}{4Ze^2} + \ldots \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Daraus bekommt man nach [8] für $p_2^*(r)$ den Ausdruck

$$p_2^*(r) = -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{V(0) - E}{Ze^2} \cdot \frac{l(l+1)}{r} + \ldots \tag{11}$$

Man ersieht, dass im Falle $l \neq 0$ die Funktion $p_2^*(r)$ bei $r = 0$ dieselbe Singularität wie $p_2(r)$ besitzt, während für $l = 0$ die Grösse $p_2^*(0)$ endlich bleibt. Daher unterscheidet sich die Näherungsgleichung [7] nur wenig von der exakten Gleichung [1], und zwar auf der ganzen Strecke von $r = 0$ bis zu einem gewissen Werte von r, der kleiner als r_1 ist.

In der Nähe von $r = r_1$ wird Gleichung [7] ungültig, da dort $p_2^*(r)$ unendlich wird. In diesem Gebiet müssen wir also für $f(r)$ einen anderen Näherungsausdruck suchen. Nach einer von C. Lanczos[1] herrührenden Methode, die von ihm bei der Untersuchung des Stark-Effektes in hohen elektrischen Feldern verwendet wurde, können wir die Funktion $f(r)$ ange-

nähert durch Besselsche Funktionen des Index ein Drittel ausdrücken. Wir setzen, für $r \leqslant r_1$,

$$f^{**}(r) = B\sqrt{\frac{dr}{dx}}\,\sqrt{x_1 - x}\left\{\cos\frac{\pi}{6}J_{\frac{1}{3}}(x_1 - x) - \sin\frac{\pi}{6}Y_{\frac{1}{3}}(x_1 - x)\right\} \quad [12a]$$

und für $r \geqslant r_1$

$$f^{**}(r) = \frac{B}{\pi}\sqrt{\frac{dr}{d\zeta}}\,\sqrt{\zeta}\,K_{\frac{1}{3}}(\zeta) \quad [12b]$$

wo ζ die Bedeutung [5] hat. Die Funktion $f^{**}(r)$ genügt der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 f^{**}}{dr^2} + [p_1(r) + p_2^{**}(r)]\,f^{**} = 0, \quad [13]$$

wo mit $p_2^{**}(r)$ der Ausdruck

$$p_2^{**}(r) = \frac{5}{36}\left(\frac{1}{x_1 - x}\frac{dx}{dr}\right)^2 - \frac{ds}{dr} - s^2 \quad [14]$$

bezeichnet ist, mit der früheren Bedeutung [9] von s. Man überzeugt sich leicht, dass auch für $r = r_1$, wenn $x = x_1$ wird, die Grösse $p_2^{**}(r)$ endlich bleibt. Da aber diese Grösse, ebenso wie die Grösse $p_2(r)$ in der exakten Gleichung [1], im allgemeinen sehr klein gegenüber $p_1(r)$ ist, unterscheidet sich Gleichung [13] nur wenig von der exakten Gleichung [1]. Es ist daher zu erwarten, dass auch die Lösung $f^{**}(r)$ von [13] nur wenig von der Lösung $f(r)$ von [1] abweicht.

Wir haben somit für die gesuchte Wellenfunktion $f(r)$ zwei angenäherte Darstellungen gewonnen und zwar Gleichung [6] einerseits und Gleichung [12a] oder [12b] andererseits. Die erstere gilt von $r = 0$ ab bis zu einem gewissen mittleren $r < r_1$ und die zweite von diesem mittleren r bis $r = \infty$. Auf der mittleren Strecke, wo die Zahlen x und $x_1 - x$ beide gross sind, sind beide Darstellungen gültig, und sie müssen dort angenähert übereinstimmen. Wenn man in [6] und [12a] die Besselschen Funktionen durch ihre asymptotischen Ausdrücke ersetzt, bekommt man in der Tat:

$$f^{*}(r) \cong A\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\sqrt{\frac{dr}{dx}}\cos\left(x - l\pi - \frac{3}{4}\pi\right), \quad [15]$$

$$f^{**}(r) \cong B\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\sqrt{\frac{dr}{dx}}\cos\left(x_1 - x - \frac{1}{4}\pi\right). \quad [16]$$

Diese beiden Ausdrücke müssen einander identisch gleich sein. Das ist aber nur dann der Fall, wenn die Summe der Argumente der Kosinusse ein Vielfaches von π bildet, d. h. der Grösse $n_r\pi$ gleich ist, wo n_r die radiale Quantenzahl bezeichneit. Daraus folgt:

$$x_1 = \frac{\sqrt{2m}}{h}\int_0^{r_1}\sqrt{E + \frac{Ze^2}{r} - V(r)}\,dr = (n_r + l + 1)\,\pi = n\pi, \quad [17]$$

wo n die Hauptquantenzahl bezeichnet.

Wir sind somit zur Bohrschen Quantenbedingung angelangt, die in der alten Quantenmechanik verwendet wurde, und zwar treten bei uns ganze und nicht halbzahlige Quantenzahlen auf. Die von Kramers abgeleitete halbzahlige Quantisierungsregel ist also nicht in allen Fällen an-

wendbar, sondern nur im „regulären Fall", wo die singulären Stellen der Funktion $p(r)$ (Koeffizient von f in Gleichung [1]) von deren Nullstellen weit entfernt sind.

Führt man in [15] und [16] für x_1 dessen Wert $n\pi$ ein, so bekommt man Übereinstimmung, falls die Konstanten A und B durch die Relation

$$A = B \cdot (-1)^{n-l-1} \qquad [18]$$

verbunden sind. Die Konstante A wird (bis auf das Vorzeichen) durch die Normierungsbedingung [2] bestimmt. Zur angenäherten Berechnung von A kann man den Umstand verwerten, dass zum Integral [2] nur dasjenige Integrationsintervall einen wesentlichen Beitrag liefert, für welches die Näherungsausdrücke [15] und [16] gültig sind. Als obere Grenze können wir, statt $r = \infty$, den Wert $r = r_1$ nehmen, und nach der Substitution von [15] in [2] können wir das Kosinusquadrat durch dessen Mittelwert $\frac{1}{2}$ ersetzen. Auf diese Weise bekommt man:

$$\frac{1}{\pi} A^2 \int_0^{r_1} \frac{dr}{\sqrt{p_1(r)}} = 1. \qquad [19]$$

Benutzt man den Ausdruck [3] für $p_1(r)$ und betrachtet man in Gleichung [17] die Zahl n als stetig variabel, so kann Gleichung [19] in der Form

$$A^2 = \frac{m}{\hbar^2} \frac{dE}{dn} \qquad [20]$$

geschrieben werden. Daraus bekommt man leicht den Grenzwert

$$\lim_{r \to 0} \left(\frac{R_{nl}(r)}{r^l} \right)^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{dE}{dn} \frac{\left(2\frac{Z}{a}\right)^{2l+1}}{(2l+1)!}, \qquad [21]$$

wo $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$ der Bohrsche Wasserstoffradius ist. Dieser Ausdruck wird im Spezialfall $l = 0$ in der Arbeit von Fermi und Segrè [2] über die magnetischen Momente der Atomkerne verwertet, wo er aber ohne Beweis gegeben wird. Für ein wasserstoffähnliches Ion ergibt Formel [21], für $l = 0$, den exakten Ausdruck

$$\{ R_{n0}(0) \}^2 = \frac{4Z^3}{a^3 n^3}. \qquad [22]$$

Zum Schluss sei bemerkt, dass der Ausdruck [6] auch im Falle des kontinuierlichen Spektrums gültig ist, wenn nur der Energieparameter E genügend klein ist; in diesem Fall gilt [6] sogar gleichmässig für alle r von $r = 0$ bis $r = \infty$. Falls $E = 0$ ist, stimmt [6] für wasserstoffähnliche Ionen mit dem exakten Ausdruck für die Wellenfunktion überein.

Staatl. Optisches Institut.
Leningrad.

Eingegangen
d. 21. I. 1934

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] C. Lanczos. Z. f. Phys., **65**, p. 431 (1930); **68**, p. 204 (1931). [2] E. Fermi u E. Segrè. Z. f. Phys., **82**, p. 729 (1933).

ФИЗИКА

В. Д. КУЗНЕЦОВ и Д. Д. САРАТОВКИН

К ВОПРОСУ О ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА НА ОРИЕНТАЦИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКА

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 27 XII 1933*)

Вопрос о первичной кристаллизации металлов имеет весьма большое значение в технике и промышленности, так как первой стадией обработки металлического изделия является его отливка. Свойства металлов зависят от их структуры, т. е. от величины и ориентации их кристаллитов. В одних случаях требуются отливки с мелкими ориентированными в полном беспорядке кристаллитами, в других случаях отливки должны иметь большие и определенным образом ориентированные кристаллиты. Механизм кристаллизации металлов из расплава остается пока невыясненным, и поэтому мы не можем управлять кристаллизацией по своему желанию.

Цель настоящей работы, являющейся одной из работ, намеченных в области кристаллизации металлов, заключается в том, чтобы выяснить влияние температурного градиента на ориентацию кристаллов цинка. В частности был поставлен на разрешение вопрос о влиянии скорости опускания стеклянной трубки с расплавом цинка из вертикальной трубчатой электрической печи на ориентацию получающихся монокристаллов.

Рассмотрим кристалл во время его роста из расплава. Выделим на рассматриваемой грани кристалла площадь в 1 см^2 и направим ось x перпендикулярно этой грани.

Если через v обозначим скорость роста грани, т. е. толщину слоя, наростающего в единицу времени, то за время dt на грани наростает слой

$$dx = vdt. \qquad [1]$$

При кристаллизации слоя толщиною в dx и площадью в 1 см^2 выделяется теплота

$$dQ_1 = \rho\delta dx = \rho\delta vdt, \qquad [2]$$

где ρ — теплота кристаллизации и δ — плотность кристалла.

Кристаллизация может происходить только в том случае, если выделяющаяся теплота отводится от грани через охлаждение кристалла. Теплота, отводимая от 1 см^2 грани за время dt, равняется:

$$dQ_2 = k\frac{dT}{dx}dt, \qquad [3]$$

где k — коэффициент теплопроводности кристалла, а $\frac{dT}{dx}$ — температурный градиент перпендикулярно грани.

Кристаллизация протекает со скоростью v при условии $dQ_1 = dQ_2$, т. е. при

$$\rho\delta vdt = k\frac{dT}{dx}dt, \qquad [4]$$

откуда

$$v = \frac{k}{\rho\delta}\frac{dT}{dx}. \qquad [5]$$

Если направление максимального градиента составляет с нормалью к грани угол φ, то

$$v = \frac{k}{\rho\delta}\frac{dT}{dx}\cos\varphi. \qquad [6]$$

Рассмотрим случай, когда на охлаждаемой поверхности металла образуется несколько, совершенно случайно ориентированных центров кристаллизации. Из уравнения [6] видно, что у этих центров кристаллизации быстрее всего будут расти те грани, у которых направление нормалей совпадает с направлением градиента ($\varphi = 0$). Если градиент направлен перпендикулярно к охлаждаемой поверхности, то по направлению градиента будут расти вытянутые кристаллы. Это явление уже давно замечено на практике.

Теплопроводность металлических кристаллов, вследствие анизотропии, должна быть различной по разным направлениям. Для цинковых монокристаллов, согласно измерениям Грюнейзена и Генса, удельное электрическое сопротивление параллельно главной оси равно $5.83 \cdot 10^{-8}$, а перпендикулярно этой оси $3.59 \cdot 10^{-8}$; следовательно, электропроводность кристаллов цинка имеет минимум параллельно главной оси. Согласно закону Видемана и Франца следует ожидать, что и теплопроводность по этому направлению имеет наименьшее значение. На основании формулы [5] можно ожидать, что при одинаковом градиенте скорость роста будет наибольшей перпендикулярно гексагональной оси цинка. Это подтверждается тем, что излом цинковой плоской медленно застывшей при охлаждении с поверхности отливки состоит из вытянутых по направлению к температурному градиенту кристаллитов с плоскостями скола (базиса), параллельными наибольшему падению температуры; тогда как у самой внешней поверхности излома можно видеть большое число мелких, различно ориентированных кристаллитов; очевидно, что здесь сначала зарождаются зерна самых разнообразных ориентаций, а затем растут зерна наиболее благоприятно расположенные относительно температурного градиента и заглушают рост остальных зерен.

Мы выращивали цинковые монокристаллы по способу Бриджмэна в стеклянных трубках длиной 25—30 см и внутренним диаметром 0.3—0.5 см. Трубка с оттянутым капилляром покрывалась внутри копотью, чтобы избежать прилипания металла, и наполнялась расплавленным цинком путем всасывания насосом; после этого она запаивалась в капилляре и помещалась в другую, более широкую стеклянную трубку, которая с определенной скоростью выходила из электрической вертикальной трубчатой печи с температурой около 550°С. Скорость опускания изменялась в разных опытах от 2 до 150 см/час. После извлечения образца из трубки он травился крепкой соляной кислотой для выявления структуры, и производилось определение ориентации, для чего кристалл скалывался по плоскости базиса; измерялся угол χ между плоскостью базиса и осью образца и угол $\varkappa$ между ребром пересечения базиса с гранью призмы 1-го рода и главной осью эллипса скола. Всего было произведено 220 опытов. Все полученные образцы можно разделить на следующие четыре типа.

1. Монокристаллы на всем протяжении. Образцы такого типа имели χ от 0° до 50° и получались при различных скоростях, не превышающих однако 80—90 см/час.

2. Поликристаллы с крупными кристаллитами, сильно вытянутыми вдоль оси образца. Такие образцы часто в верхней части трубки превращались в монокристаллы, как будто один кристаллит вытеснял остальные и занимал все поперечное сечение трубки.

Вообще, строгого разграничения между образцами первого и второго типов провести нельзя, так как большинство монокристаллов имело в нижней части хотя бы небольшие вкрапления таких вытянутых кристаллитов. Образцы второго типа получались при тех же скоростях, как образцы первого типа. Характерной особенностью этих образцов было то, что угол χ не превышал 10°.

3. Поликристаллы с кристаллитами более или менее одинаковых размеров по различным направлениям. Такие образцы получались при скоростях свыше 80—90 см/час. Определить преимущественную ориентацию отдельных кристаллитов не удалось, так как удовлетворительный скол не получался.

4. Образцы, полученные при особых условиях. Трубка, заранее наполненная металлом, помещалась в печь так, что плавилась только верхняя часть металла После этого опыт производился обычным порядком, при скоростях не более 80 см/час. Образцы имели резкую границу, по которой плавился металл. Ниже ее была мелкозернистая структура, а выше шел пучек длинных кристаллитов такого же типа, как во втором случае. Часть этих кристаллитов быстро вытеснялась другими, и иногда только один кристаллит доходил до верха трубки.

Обреимов и Бриллиантов [1], Боас и Шмид [2] на основании своих опытов пришли к заключению, что ориентация монокристаллов зависит от скорости выращивания. Наши опыты резко расходятся с этим заключением. Никакой зависимости между скоростью опускания трубки и ориентацией монокристалла опыты не обнаружили. При одной и той же скорости получились монокристаллы с очень различными углами χ. Перемена скорости опускания от 12 до 70 см/час во время роста монокристалла не оказывала влияния на его ориентацию; кристалл все время рос с одной и той же ориентацией.

При распределении всех образцов по углам χ, вне зависимости от скорости выращивания, мы получили кривую с максимумом при $\chi = 0°$. Значение $\chi = 0$ является в то же время средним значением углов всех образцов, если считать, что одна половина образцов с данным значением χ имеет $\chi > 0$, а другая $\chi < 0$. Распределение отдельных значений χ относительно $\chi = 0$ характеризуется основным отклонением δ, которое равняется корню квадратному, взятому с плюсом из второго центрального момента. В наших опытах оказалось $\sigma = 6.205$. В пределах основного отклонения в ту и другую сторону от среднего значения находится 75% всех значений χ; в пределах удвоенного основного отклонения — 92%. Если бы углы χ удовлетворяли нормальному распределению Лапласа-Гаусса:

$$y = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}},$$

где y — частота, N — сумма всех частот, x — отклонение от среднего значения, то мы имели бы 68% вместо 75% и 95% вместо 92%.

Небольшое несовпадение дает основание предполагать, что при увеличении числа опытов мы будем иметь нормальное распределение. В основу закона нормального распределения положено предположение о множественности причин; следовательно в наших опытах выращивания монокристаллов существует весьма большое число причин, влияющих на их ориентацию.

Для распределения образцов по углам $\varkappa$, которые могут быть в пределах от 0° до +30° мы получили подобные же результаты; число образцов возрастает при приближении $\varkappa$ к 30°.

Таким образом, на основании всех опытов можно сделать следующий вывод: ориентация монокристаллов случайна, и наиболее вероятная ориентация характеризуется углами $\chi = 0°$ и $\varkappa = 30°$.

Не трудно видеть, что полученные нами результаты легко можно объяснить с точки зрения уравнения [6] для скорости роста кристалла. Условия охлаждения в случае установки Бриджмена могут быть схематически описаны следующим образом. Если граница, разделяющая в трубке жидкую фазу от твердой, благодаря опусканию трубки будет находиться ниже уровня температуры плавления в печи, то часть жидкого металла, находящаяся ниже этого уровня, будет охлаждаться не только со стороны твердого металла, но и со стенок; вследствие этого у стенок могут появляться центры кристаллизации, которые будут расти как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях, и вместо монокристалла могут получаться поликристаллы 3-го типа. Если же скорость опускания на-

столько мала, что вся скрытая теплота плавления успевает отводиться через кристалл, то скорость роста кристалла не должна быть меньше скорости опускания трубки; граница, разделяющая твердую фазу от жидкой, расположена или на уровне температуры плавления в печи, или несколько выше ее; боковое охлаждение отсутствует, и рост кристалла происходит только в вертикальном направлении. При этих условиях получаются длинные, вытянутые кристаллиты, причем число этих кристаллитов зависит от числа первоначальных центров кристаллизации, от их ориентации и от ряда других обстоятельств. В этом случае могут получиться образцы как 1-го, так и 2-го типа.

Таким образом, ориентация монокристалла определяется ориентацией того центра кристаллизации, у которого она меньше всего отличается от $\chi = 0°$ и $\varkappa = 30°$. Это не противоречит требованию перпендикулярности гексагональной оси к наибольшему градиенту, так как последний имеет направление вдоль оси образца. Чем меньше возникает начальных центров, тем больше вероятность отклонения в образце угла χ от нуля. Чем больше центров кристаллизации, тем больше вероятность получения $\chi = 0°$, но вместе с тем растет и вероятность получения образцов 2-го типа.

Исследование условий образования начальных центров кристаллизации является нашей ближайшей задачей.

Лаборатория молекулярной физики
Сибирского физико-технического института.
Томск.

Поступило
27 XII 1933.

PHYSIK

ZUR FRAGE DER PRIMÄREN KRISTALLISATION DER METALLE

DER EINFLUSS DES TEMPERATURGRADIENTEN AUF DIE ORIENTIERUNG VON ZINKMONOKRISTALLEN

Von V. KUZNECOV und D. SARATOVKIN

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 27. XII. 1933*)

Die Frage von der primären Kristallisation der Metalle hat in Technik und Industrie eine sehr grosse Bedeutung, weil der Guss das erste Stadium der Metallbearbeitung bildet. Die Eigenschaften der Metalle hängen von ihrer Struktur ab, d. h. von Grösse und Orientierung ihrer Kristallite. In gewissen Fällen sind Abgüsse mit feinen, in voller Willkür orientierten Kristalliten erforderlich, in anderen Fällen müssen diese Abgüsse grössere und nach bestimmter Art orientierte Kristallite aufweisen. Der Mechanismus der Kristallisation von Metallen aus der Schmelze bleibt bis jetzt unaufgeklärt und wir sind ausser Stande auf diesen Prozess je nach Bedarf bestimmend einzuwirken.

In vorliegender Arbeit waren wir bemüht den Einfluss des Temperaturgradienten auf die Orientierung der Zinkkristallite klarzulegen. Insbesondere befassten wir uns mit der Frage vom Einfluss der Geschwindigkeit des Heraussenkens einer mit Zinkschmelze gefüllten Glasröhre aus einem vertikalen, röhrenförmigen elektrischen Ofen auf die Orientierung der entstehenden Monokristalle.

Betrachten wir den Kristall während seines Wachsens aus der Schmelze. Dazu wollen wir auf seiner Seitenfläche ein Stück von 1 cm² aussondern und die x-Achse senkrecht zu dieser Seitenfläche richten. Wenn wir durch v die Wachstumsgeschwindigkeit der Seitenfläche bezeichnen, d. h. die Dicke der in einer Zeitenheit anwachsenden Schicht, so bildet sich in der Zeitspanne dt auf der Seitenfläche die Schicht

$$dx = vdt. \qquad [1]$$

Bei der Kristallisation einer Schicht von der Dicke dx und von 1 cm² Fläche wird der Wärmebetrag

$$dQ_1 = \rho\delta v dt \qquad [2]$$

ausgeschieden, wo ρ — die Kristallisationswärme, und δ — die Dichte des Kristalls bedeuten.

Die Kristallisation kann nur in dem Falle stattfinden, wenn die sich ausscheidende Wärme von der Seitenfläche durch Abkühlung des Kristalls abgeleitet wird.

Die von 1 cm² der Seitenfläche während der Zeit dt abgeleitete Wärme beträgt:

$$dQ_2 = K\frac{dT}{dx}dt, \qquad [3]$$

wo k den Wärmeleitungskoeffizienten des Kristalls und $\frac{dT}{dx}$ den Temperaturgradienten senkrecht zur Fläche bedeutet.

Die Kristallisation verläuft mit einer Geschwindigkeit v, bei der Bedingung $dQ_1 = dQ_2$, d. h. bei

$$\rho\delta\, vdt = K\frac{dT}{dx}dt, \qquad [4]$$

$$\text{woraus } v = \frac{K}{\rho\delta}\frac{dT}{dx} \text{ folgt.} \qquad [5]$$

Wenn die Richtung des Maximalengradienten mit der Normalen zur Fläche einen Winkel φ bildet, so ist

$$v = \frac{K}{\rho\delta}\frac{dT}{dx}\cos\varphi. \qquad [6]$$

Betrachten wir den Fall, dass auf der sich abkühlenden Oberfläche des Metalls mehrere durchaus zufällig orientierte Kristallisationszentren entstehen. Aus Gleichung [6] ist ersichtlich, dass an diesen Kristallisationszentren jene Seitenflächen am schnellsten wachsen werden, für welche die Richtung ihrer Normalen mit derjenigen des Gradienten ($\varphi = 0$) zusammentrifft. Wenn der Gradient senkrecht zu der sich abkühlenden Oberfläche gerichtet ist, so werden in seiner Richtung längsgedehnte Kristalle anwachsen. Diese Erscheinung wurde schon seit lange her in der Praxis bemerkt.

Die Wärmeleitfähigkeit der Metallkristalle muss wegen der Anisotropie nach verschiedenen Richtungen verschieden sein. Für Zinkmonokristalle, laut Messungen von Grüneisen und Gens, beträgt der spezifische elektrische Widerstand parallel der Hauptachse $5.83 \cdot 10^{-8}$ und senkrecht zur selben $3.59 \cdot 10^{-8}$. Demzufolge hat das elektrische Leitvermögen der Zinkkristalle ein Minimum parallel der Hauptachse. Dem Gesetze von Wiedemann und

Franz gemäss ist zu erwarten, dass auch das Wärmeleitvermögen in dieser Richtung einen Mindestwert aufweist. Auf Grund von Formel [5] ist anzunehmen, dass bei gleichem Gradienten die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur Hexagonalachse des Zinks ihren Höchstwert erreichen wird. Das wird auch dadurch bestätigt, dass der Bruch eines flachen, langsam von der Oberfläche aus abgekühlten Zinkabgusses aus in Richtung auf den Temperaturgradienten zu langgedehnten Kristalliten besteht, mit parallel dem grössten Temperaturgefälle gerichteten Spalte- (Basis-) flächen, während an der äusseren Bruchoberfläche selber zahlreiche feine mannigfach orientierte Kristallite zu sehen sind. Augenscheinlich entstehen hier anfänglich Körner von den verschiedensten Orientierungen, unter denen die dem Temperaturgradienten gegenüber am günstigsten gelegenen in Wachsen geraten und den Wachstum der übrigen Körner ersticken. Wir liessen Zinkmonokristalle nach Bridgemans Verfahren wachsen — in gläsernen Röhren von 25—30 cm Länge und 0.3—0.5 cm Innendurchmesser. Eine Röhre mit ausgezogenem Kapillarende wurde von innen mit Russ bedeckt, um ein Anheften des Metalls zu vermeiden, und wurde darauf mit geschmolzenem Zink mittels einer Saugpumpe gefüllt. Darauf wurde sie am Kapillarende zugelötet und in eine andere breitere Glasröhre eingelassen, welche mit einer bestimmten Geschwindigkeit aus einem vertikalen elektrischen röhrenförmigen Ofen austrat, bei einer Temperatur des Ofens von ca 550° C. Diese Geschwindigkeit variierte in den verschiedenen Versuchen von 2 bis 150 cm pro Stunde. Nach Herausnehmen des jeweiligen Exemplars aus der Röhre wurde es mit starker Salzsäure geätzt, um seine Struktur hervortreten zu lassen und darauf die Bestimmung der Orientation vorgenommen, wobei jeder Kristall nach der basischen Fläche abgespaltet und der Winkel χ zwischen Grundfläche und Kristallachse sowie der Winkel $\varkappa$ zwischen der Schnittkante von Endfläche mit der Seitenfläche eines Prisma 1-er Art und der Hauptachse der Abspaltungsellipse gemessen. Im ganzen wurden 220 Versuche ausgeführt. Alle gewonnenen Exemplare kann man nach den folgenden 4 Typen einteilen.

1. Monokristalle in ihrer ganzen Ausdehnung. Exemplare dieses Typus hatten ihre χ zwischen 0° u. 50° und entstanden bei verschiedenen Geschwindigkeiten, doch nicht über 80—90 cm pro Stunde hinaus.

2. Polykristalle mit grossen Kristalliten stark nach der Achse des Kristalls gedehnt, Solche Exemplare verwandelten sich oft im oberen Teile der Röhre zu Monokristallen, als wenn ein Kristallit die übrigen verdrängte, um den ganzen Querschnitt der Röhre einzunehmen.

Eine strenge Abgrenzung der beiden Typen war nicht durchzuführen, da die Mehrzahl der Monokristalle nach dem unteren Ende zu irgendwelche, sei es auch nur geringe, Einfügungen von solchen langgedehnten Kristalliten aufweisen. Exemplare des zweiten Typus wurden bei denselben Geschwindigkeiten wie für den ersten Typus erhalten. Für diese Exemplare war es bezeichnend, dass der Winkel χ den Betrag von 10° nicht überstieg.

3. Polykristalle mit Kristalliten von mehr oder weniger gleichen Ausmassen nach den verschiedenen Richtungen hin. Solche Exemplare wurden bei Geschwindigkeiten über 80—90 cm pro Stunde hinaus gewonnen. Eine vorherrschende Orientierung der einzelnen Kristallite zu bestimmen gelang uns nicht, da eine befriedigende Abspaltung nicht zustandekam.

4. Unter besonderen Bedingungen erhaltene Exemplare. Die vorher mit Metall gefüllte Röhre wurde im Ofen so angebracht, dass nur der obere Teil des darin befindlichen Metalls ins Schmelzen geriet. Daran wurde der Versuch in gewohnter Weise fortgeführt bei einer Austrittgeschwindigkeit von nicht über 80 cm pro Stunde. Die Kristallexemplare wurden durch die Grenze des Schmelzens scharf voneinander geschieden. Tiefer machte sich eine feinkörnige Struktur geltend und höher befand sich ein Bündel von langen Kristalliten des zweiten Typus. Diese Kristallite wurden immer zum Teil rasch von anderen verdrängt und es kam vor, dass nur ein einzelner Kristallit den oberen Teil der Röhre erreichte.

Obreimov und Brilliantov (1), Boas und Schmid (2) kamen auf Grund ihrer Versuche zum Schluss, dass die Orientierung der Monokristalle von ihrer Bildungsgeschwindigkeit abhängt. Unsere Versuche stehen mit dieser Auffassung in entschiedenem Widerspruch. Keinerlei Zusammenhang war zwischen der Austrittsgeschwindigkeit aus der Röhre und der Orientierung der Monokristalle nachzuweisen. Bei gleicher Geschwindigkeit erhielt man Monokristalle mit sehr verschiedenen Winkeln χ. Ein Abändern der Austrittsgeschwindigkeit von 12 bis 70 cm pro Stunde während des Wachsens des Monokristalls hatte keinen Einfluss auf dessen Orientierung; der Kristall wuchs fortlaufend mit derselben Orientierung.

Bei der Verteilung aller Kristallexemplare nach den Winkeln χ, ohne die Bildungsgeschwindigkeit zu berücksichtigen, erhielten wir eine Kurve mit einem Maximum bei $\chi = 0°$. Der Wert $\chi = 0$ ist zugleich ein Mittelwert für die Winkel aller Einzelkristalle, wenn wir annehmen, dass die eine Hälfte aller Kristalle mit gegebener Grösse von χ positive und die andere negative Werte aufweist. Die Verteilung der einzelnen Zahlenwerte für χ in Bezug auf $\chi = 0$, wird durch die Hauptabweichung σ charakterisiert, welche der Quadratwurzel mit Vorzeichen + aus dem zweiten zentralen Moment gleich ist. In unseren Versuchen erwies sich $\sigma = 6.205$. In den Grenzen der Hauptabweichung nach der einen oder anderen Seite vom Mittelwerte, kommen 75% aller χ-Werte, in den Grenzen der doppelten Hauptabweichung — 92% zu liegen. Wenn die Winkel χ die normale Verteilung von Laplace-Gauss befolgten

$$y = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \epsilon^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}},$$

wo y — Frequenz, N — die Summe der Frequenzen, x — die Abweichung vom Mittelwerte bezeichnet, so hätten wir 68% statt 75% und 95% statt 92% erhalten.

Die Geringfügigkeit der Divergenz gibt Anlass zu vermuten, dass bei grösserer Versuchszahl eine normale Verteilung erhalten wird. Dem Gesetze von der normalen Verteilung liegt die Annahme der Vielheit der Ursachen zu Grunde, so ist denn anzunehmen, dass in unseren Versuchen zur Herstellung von Monokristallen eine sehr grosse Anzahl von Ursachen existiert, welche deren Orientierung beeinflussen.

Für die Verteilung der Exemplare nach den Winkeln $\varkappa$, welche in den Grenzen von 0° bis 30° schwanken können, haben wir ganz ähnliche Resultate erhalten; die Zahl der Exemplare steigt bei Annäherung von $\varkappa$ an 30°.

So können wir aus der Gesamtheit unserer Versuche folgenden Schluss ziehen: die Orientierung der Monokristalle ist zufällig, die wahrscheinlichste Orientierung wird durch die Winkel $\chi = 0°$ und $\varkappa = 30°$ charakterisiert.

Es ist unschwer zu ersehen, dass unsere Resultate vom Standpunkte von Gleichung [6] für die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle leicht zu erklären sind. Die Abkühlungsverhältnisse beim Bridgemanschen Verfahren können folgendermassen schematisch dargestellt werden. Wenn die Trennungsfläche der flüssigen Phase von der festen innerhalb der Röhre, in Folge des Senkens der Rohre tiefer als das Niveau der Temperatur des Schmelzens im Ofen zu liegen kommt, so wird der tieferliegende Teil des flüssigen Metalls nicht nur nach der Seite des festen Metalls sich abkühlen, sondern auch nach den Wänden hin. Als Folge davon können an den Wänden Kristallisationszentren entstehen, welche wie in vertikaler so auch horizontaler Richtung wachsen werden, und anstatt von Monokristallen können Polykristalle des 3. Typus entstehen. Wenn aber die Geschwindigkeit des Austretens so gering ist, dass die ganze latente Schmelzwärme rechtzeitig durch den Kristall abgeführt wird, so muss die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls nicht geringer als die Senkungsgeschwindigkeit der Röhre sein. Dann kann die Trennung der festen Phase von der flüssigen auf dem Niveau der Ofenschmelztemperatur, oder etwas höher gelegen sein. Die seitliche Abkühlung fehlt und das Wachsen des Kristalls vollzieht sich nur in der vertikalen Richtung. In solchen Bedingungen entstehen langgedehnte Kristallite, deren Anzahl von der Zahl der

ursprünglichen Kristallisationszentren, von deren Orientierung und von einer Reihe anderer Umstände abhängt. In diesem Falle können Exemplare sowohl vom 1. als auch vom 2. Typus entstehen.

Also wird die Orientierung des Monokristalls durch die Orientierung desjenigen Kristallisationszentrums bestimmt, bei welchem sie sich am wenigsten von $\chi = 0°$ und $\varkappa = 30°$ unterscheidet. Diese Behauptung steht in keinem Widerspruch mit der Forderung der Perpendikularität der Hexagonalachse zum grössten Gradienten, da letzterer gerade längs der Achse des Exemplars gerichtet ist. Je weniger anfängliche Zentren entstehen, desto wahrscheinlicher wird ein Abweichen in einem gegebenen Exemplar des Winkels χ vom Nullwert. Je mehr Kristallisationszentren vorhanden sind, desto grösser ist die Wahrscheinlichkeit $\chi = 0°$ zu bekommen, doch dabei wächst auch die Wahrscheinlichkeit Exemplare der 2. Art zu erhalten.

Die Untersuchung der Bildungsbedingungen der primären Kristallisationszentren ist unsere nächste Aufgabe.

Laboratorium der molekularen Physik des Sibirischen Physikalisch-Technischen Instituts.
Tomsk.

Eingegangen
d. 27. XII. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] IV съезд русских физиков, 1928, стр. 8. IV. Kongress Russischer Physiker, 1928, S. 8. [2] W. Boas und E. Schmid. Z. f. Phys., 54, 16, 1929.

ХИМИЯ

П. П. БУДНИКОВ

АКТИВИРОВАНИЕ ШЛАКОВ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ И ПОЛУЧЕНИЕ БЕСКЛИНКЕРНОГО ЦЕМЕНТА

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым, 9 XII 1933)

Гидравлические свойства шлаков доменных печей зависят не только от химического их состава, но и от стекловидного состояния, которое достигается быстрым охлаждением расплавленной массы. По данным Грюна, в шлаках, идущих для изготовления цемента, должно быть до 90% стеклообразного вещества. Однако, стеклообразная масса шлака не есть само по себе цементное вещество, так как после тонкого измельчения и последующего смешения с водой она остается еще индифферентной, и только при действии соответствующих возбудителей (щелочей или щелочь отщепляющих веществ) стеклообразное вещество приобретает способность гидратироваться. Чем больше шлак содержит извести (в сумме с магнезией), тем энергичнее затвердевает приготовленный из него цемент под влиянием того или иного возбудителя. Для реакционной способности шлака должно существовать определенное соотношение между кремнеземом и глиноземом. Шлаки с большим содержанием глинозема могут дать даже при низком содержании извести хороший цемент. Повышенное содержание глинозема в шлаках, как показали исследования

Грюна, уменьшают тенденцию к расстекловыванию даже при более повышенном содержании CaO и тем самым предотвращают понижение их гидравлических свойств.

При изготовлении шлаковых цементов, в качестве щелочного возбудителя добавляется портланд-цементный клинкер, а при шлаково-пуццолановых цементах—известь (ciment de laitier).

Наличие громадного количества неиспользованных основных шлаков доменных печей, высокая стоимость шлако-портланд цемента и сравнительно низкое качество шлако-известкового цемента побудили нас искать новых, более дешевых активаторов основных гранулированных шлаков. Наши исследования показали, что возбудителями шлаков могут быть различные модификации сернокислого кальция (двугидрат $CaSO_4\ 2H_2O$, природный и искусственно полученный нерастворимый ангидрит, полугидрат $CaSO_4\ {}^1/_2H_2O$), эстрих гипс, ангидритовый цемент, доломит, обожженный при температуре около 800 — 900°C, доломитовая пыль (отброс от производства металлургического доломита), колошниковая пыль металлургических печей, а особенно комбинация ангидрита $CaSO_4$ с доломитовой пылью или доломитом, обожженным при указанной температуре (1). Эти добавки (в количестве до 8 — 10%) нами вводились при помоле гранулированных (мокрая или полусухая грануляция) шлаков. Исследования производились как в лаборатории, так и в полузаводском и заводском масштабах. Полученный цемент (около 350 тонн) был применен в строительстве.

Таблица 1 — Table 1

Химический состав использованных нами шлаков

The chemical composition of the slags used

№	Наименование шлака Name of slag		SiO_2	Al_2O_3	FeO	CO$_2$	MgO	MnO	S	SO_3
1	Краматорский	Min.	28.00	5.80	0.60	42.03	0.11	Следы	0.43	0.32
	Kramatorsky	Max.	36.40	13.70	3.36	52.98	4.69	3.43	2.58	3.80
2	Криворожский	Min.	30.32	6.15	1.92	35.55	Следы traces	1.10	1.39	—
	Krivorogsky	Max.	44.54	10.00	6.28	50.12	2.70	4.01	4.78	—
3	Днепропетровский	Min.	31.00	9 21	0.31	44.0	Следы traces	1.47	1.80	—
	Dnepropetrovsky	Max.	36.10	14.37	1.87	50.20	3.00	3.98	3.46	—
4	Макеевский	Min.	33.64	5.20	1.15	44.24	2.06	0.71	—	0.10
	Makeevsky	Max.	35.70	12 85	2.00	49.04	3.29	3.00	—	2.00
5	Енакиевский	Min.	33.0	5.00	0.50	42.04	2.07	1.50	—	0.20
	Enakievsky	Max.	34.80	7.08	2.35	45.20	3.42	4.00	—	1.20
6	Керченский	Min.	30.00	8.40	0.45	35.19	1.52	0.14	1.86	—
	Kertchensky	Max.	35.14	17.42	2.31	50.02	5.20	3.91	4.51	—

В нижеследующей таблице приведены максимальные и средние величины физических и механических испытаний бесклинкерного шлакового цемента.

Таблица 2

	Максимум	Минимум	Среднее
Удельный вес	3.00	2.91	2.89
Вес литра в рыхлом состоянии	1.090 г	930 г	—
Вес литра уплотненного	1.670 „	1.510 „	—
Тонкость помола			
Остаток на сите 900 отв./см²	2.10	0.0	0.3
„ „ „ 4900 „ „	12.2	2.6	8.5
Сопротивление разрыву 1:3			кг/см²
Через 7 дней хранения в воде	28.1	12.0	18.5
„ 28 „ „ „ „	33.2	16.0	25.3
„ 28 „ при комбин. хран.	39.7	21.0	25.8
„ 1 год хранения в воде	50.0	35.0	40.0
Сопротивление раздавливанию			кг/см²
Через 7 дней хранения в воде	242	100.5	140
„ 28 „ „ „ „	359	180	200
„ 28 „ при комбин. хран.	342	193	280
„ 1 год хранения в воде	550	231	400

Исследования показали, что качество получаемого цемента зависит не только от природы активатора, но и от химического состава шлаков, от способа грануляции (сухая, полусухая или мокрая), от степени грануляции и от времени между выходом шлака из доменной печи и началом интенсивного охлаждения. Механические свойства шлакового бесклинкерного цемента в значительной степени зависят от наличия в шлаках сульфидной серы. Поставленные опыты с добавкой к бесклинкерному цементу, к шлако-портланд-цементу а также к портланд-цементу CaS, в количестве 1 — $1^1/_2$ % показали, что во всех случаях, где имелся CaS механическая прочность цемента значительно возрастала. Добавка CaS и последующая обработка как шлака, так и шлако-цементов током кислорода, значительно снижали механическую прочность цементов. С другой стороны было отмечено, что шлаки, гранулированные мокрым способом, особенно после продолжительного вылеживания, дают бесклинкерный цемент с пониженной механической прочностью, между тем как из свеже-гранулированного шлака, а особенно сухой грануляции, получается цемент повышенного качества. Это явление можно объяснить наличием сульфидных соединений в шлаках, например, CaS. Под действием воды CaS постепенно гидратируется: $2CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$. Образовавшийся $Ca(OH)_2$ действует как возбудитель на стеклообразное

Условия хранения цемента	Время схватывания		Тонкость помола. Остаток на сите в %		Время. Разрыву 1:0				
	Начало	Конец	900 отв./см²	4900 отв./см²	4 дня	7 дней	28 дней	60 дней	180 дне
В обыкновенной воде	4 ч. 20 м.	9 ч. 00 м.	0.4	6.4	21	24.9	28.7	35.2	44.8
В минерализованной воде . .	4 „ 20 „	9 „ 00 „	0.4	6.4	—	32.0	45.3	57.0	55.6
Комбинированное хранение . . .	4 „ 20 „	9 „ 00 „	0.4	6.4	—	—	27.3	30.2	54.6

вещество шлака, вследствие чего последний приобретает способность гидратироваться. Образовавшийся сульфгидрат Ca $(SH)_2$ под действием CO_2 воздуха и влаги выделяет сероводород, который и обусловливает неприятный запах цемента: $Ca(SH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2S$. Так как с течением времени, под влиянием углекислоты воздуха и влаги (мокрая грануляция и вылеживание), Ca $(SH)_2$ и Ca $(OH)_2$ превращается в нейтральное вещество $CaCO_3$, активность шлаков понижается. Искусственное же введение в шлаки CaS снова повышает их активность. Интересно отметить, что добавка мела (2 — 3%) к шлаковым цементам не только играет роль уплотнителя их и тем самым повышает их механическую прочность, но и абсорбирует сероводород. Запах цемента при этом значительно уменьшается (²). Для производства бесклинкерного цемента нами был применен также способ введения добавок (гипса, ангидрита и доломита) непосредственно в расплавленный шлак перед его грануляцией в момент вытекания из ковша в гранулятор. $CaSO_4$, введенный в расплавленные шлаки, частично разлагается и при этом выделяет SO_2; образовавшийся CaO растворяется в метасиликате шлака. Происходящий при этом процесс можно выразить схематически следующим уравнением:

$$CaS + 3CaSO_4 + 4CaSiO_3 = 4Ca_2SiO_4 + 4SO_2.$$

Процессы протекают, здесь, однако, сложнее:

$$2CaSO_4 + 2SiO_2 = 2CaOAl_2O_3 + 2SO_2 + O_2$$
$$2CaSO_4 + 2Al_2O_3 = 2CaOAl_2O_3 + 2SO_2 + O_2$$
$$2CaSO_4 \rightarrow CaO + 2SO_2 + O_2$$
$$CaO + CaSiO_3 = Ca_2SiO_4$$
$$3CaSO_4 + CaS = 4CaO + 4SO_2$$

Ангидрит, оставшийся неразложенным, играет роль возбудителя шлаков. Введение добавок в распланленные шлаки имеет то техническое преимущество, что здесь не требуется затраты тепла на предварительный обжиг гипса и доломита, так как в этом случае используется высокая температура самих шлаков; с другой стороны этот способ позволяет использовать серу шлаков и гипса.

Полученный бесклинкерный цемент (с добавкой 5% гипса и $2\frac{1}{2}$% мела) при испытании дал следующие результаты (см. табл. 3).

Таблица 3

ое сопротивление в кг/см²									
Разрыву 1:3					Сжатию 1:3				
дня	7 дней	28 дней	60 дней	180 дней	4 дня	7 дней	28 дней	60 дней	180 дней
17.7	18.9	21.9	25.1	31.1	155	153	162	225	249
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	21.4	28.4	40.9	—	—	209	261	290

Бесклинкерный шлаковый цемент, как показали наши исследования в лабораторном и полузаводском масштабах, может быть получен совместным помолом основных шлаков доменных печей полусухой или сухой грануляции с 5 — 7% природного ангидрита и 5 — 7% доломитовой пыли (отброс от производства металлургического доломита). При этом способе не требуется производить затрат на предварительный обжиг добавок и сушку шлаков. Основные шлаки доменных печей, идущие для производства бесклинкерного шлакового цемента, должны удовлетворять следующим требованиям: содержание CaO должно быть не менее 46%, Al_2O_3 — не менее 9%, MnO — не менее 3%, FeO — не более 2%. Цвет шлаков должен быть серый, белый, зеленоватый и других светлых оттенков. Недопустимо наличие черных и темно-коричневых зерен шлака и кусочков чугуна. Величина зерен шлака мокрой грануляции не должна быть более 3 — 5 мм, а при полусухой или сухой — не более 15 мм. Добавка определенного количества мелка к портланд-цементному клинкеру при его помоле также повышает механическую прочность цемента.

Харьковский химико-технологический институт.

Поступило
9 XII 1933.

CHEMISTRY

THE ACTIVATION OF THE SLAGS OF BLAST FURNACES AND THE PREPARATION OF CLINKERLESS CEMENT

By P. BUDNIKOV (BUDNIKOFF)

(*Communicated by N. Kurnakov, Member of the Academy, 9. XII. 1933*)

The hydraulic properties of the slags of blast furnaces depend not only on their chemical composition, but also on the vitreous condition which is attained by the rapid cooling of the molten mass. According to Grün's data, about 90% of vitreous substances must be contained in the slags used for the preparation of cement. Tre vitreous mass of slag in itself is not, however, the cement substance, since after a fine grinding and mixing with water it still remains indifferent and it is only as a result of

the action of appropriate activators (alkalis or substances splitting off alkali) that the vitreous substance acquires the capacity of hydration. The more lime the slag contains (together with magnesia), the quicker does the cement prepared from it set under the influence of an activator. Silica and alumina must be contained in a definite ratio for the slag to have a reaction capacity. Slags with a high content of alumina can, even with a low content of lime, produce a good cement. According to Grün's investigations, a higher content of alumina in the slags weakens the tendency for devitrification even in the case of a higher content of CaO and thus prevents the deterioration of their hydraulic properties.

Portland cement clinker is used as an alkali activator for slag cement and lime — for slag-pozzuolana cement (ciment de laitier). The great quantity of waste basic slags of blast furnaces, the high cost of slag Portland cement, and the comparatively low quality of slag lime cement have led us to seek new and cheaper activators for the basic granulated slags. Our researches have shown that slags can be activated by different modifications of calcium sulphate (dihydrate, $CaSO_4 2H_2O$, native and artificial insoluble anhydrite, semihydrate, $CaSO_4\ ^1/_2H_2O$), „estrichgips anhydrite cement, dolomite baked at a temperature of about 800—900° C, dolomite dust (the waste from the preparation of metallurgical dolomite), the fire-grate dust of metallurgical furnaces, but especially the combinations of anhydrite $CaSO_4$ with dolomite dust or with dolomite baked at the above-mentioned temperature (1). These substances (about 8—10%) were added by us during the grinding process of granulated slags (wet or half dry granulation). The researches were conducted at a laboratory, as well as on a larger scale — at a factory. The cement which had been obtained (about 350 tons) was used in construction works.

Table 2 shows the maximum and mean values of the physical and chemical tests of clinkerless slag cement.

Tests have shown that the quality of the obtained cement depends not only on the nature of the activator, but also on the chemical composition of the slags, on the manner of the granulation (dry, half dry, or wet), on the degree of the granulation, and on the length of time between the issuing of the slag from the blast furnace and the beginning of the intense cooling. The mechanical properties of slag clinkerless cement largely depend on the presence of sulphide sulphur in the slags. The tests in which 1—1 1/2% of CaS was added to clinkerless cement, to slag Portland cement, as well as to Portland cement, have shown that in all the cases where

Conditions of storage	Time of setting		Fineness of grinding Remains on sieve in %		Temp. Tensile strength 1:0				
	Beginning	End	900 meshes/cm²	4900 meshes/cm²	4 days	7 days	28 days	60 days	180 da
In ordinary water	4 h. 20 m.	9 h. 00 m.	0.4	6.4	21	24.9	28.7	35.2	44.8
In mineralized water	4 „ 20 „	9 „ 00 „	0.4	6.4	—	32.0	45.3	57.0	55.0
Combined storage	4 „ 20 „	9 „ 00 „	0.4	6.4	—	—	27.3	30.2	54.6

Table 2

	Max.	Min.	Mean
Specific gravity	3.00	2.91	2.89
The weight of one litre in an uncondensed state	1.090 g	980 g	—
The weight of one litre in a condensed state	1.670 „	1.510 „	—
Fineness of grinding			
Remains on sieve with 900 meshes/cm²	2.10	0.0	0.3
Remains on sieve with 4900 meshes/cm²	12.2	2.6	8.5
Tensile strength 1:3			kg/cm²
After 7 days storage in water	2.81	12.0	18.5
„ 28 „ „ „ „	33.2	16.0	25.3
„ 28 „ combined storage	39.7	21.0	25.8
„ 1 year storage in water	50.0	35.0	40.0
Compression strength			kg/cm²
After 7 days storage in water	242	100.5	140
„ 28 „ „ „ „	359	180	200
„ 28 „ combined. storage	342	193	280
„ 7 year storage in water	550	231	400

CaS was present the mechanical strength of the cement considerably increased. The addition of CaS, after which the slag as well as the slag cements were treated by a current of oxygen, considerably decreased the mechanical strength of the cements. On the other hand, it was observed that the slags after a wet granulation and especially a prolonged seasoning produce a clinkerless cement with a lowered mechanical strength; whereas a better quality cement is obtained from a freshly granulated slag, especially after a dry granulation. This phenomena may be explained by the presence of sulphides in the slags, e. g. CaS. Under the influence of

Table 3

ary strength in kg/cm²									
Tensile strength 1:3					Compression strength 1:3				
days	7 days	28 days	60 days	180 days	4 days	7 days	28 days	60 days	180 days
17.7	18.9	21.9	25.1	31.1	155	153	162	225	249
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	21.4	28.4	40.9	—	—	209	261	290

the action of water CaS is gradually hydrated: $2CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$. The $Ca(OH)_2$ which has been formed acts as an activator on the vitreous substance of the slag and the latter acquires its capacity of hydration. The $Ca(SH)_2$ which has been formed due to the CO_2 of the air and the moisture, emits hydrogen sulphide, to which the disagreeable odour of the cement is due: $Ca(SH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2S$. As after some time the $Ca(SH)_2$ and $Ca(OH)_2$ form under the influence of the carbon dioxide of the air and of moisture (wet granulation and seasoning) a neutral substance $CaCO_3$, the activity of the slags decreases. The artificial introduction of CaS into the slag, however, again increases their activity. It is interesting to note that the addition of chalk (from 2 to 3%) to slag cements not only plays the part of a condenser and increases the mechanical strength of the cements, but also absorbs their hydrogen sulphide, wherewith the odour of the cement is considerably lessened (2). We have also used for the preparation of clinkerless cement the method of the introduction of admixtures (gypsum, anhydrite, and dolomite) directly into the molten slag before its granulation at the moment when it is poured out of the bucket into the granulator. $CaSO_4$ when introduced into the molten slags is partly decomposed, SO_2 being evolved; the CaO is dissolved in the metasilicate of the slag. The process which then takes place can be expressed by the following equation:

$$CaS + 3CaSO_4 + 4CaSiO_3 = 4CaSiO_4 + 4SO_2.$$

The actual processes, however, are more complicated:

$$2CaSO_4 + 2SiO_2 = 2CaO\,Al_2O_3 + 2SO_2 + O_2$$
$$2CaSO_4 + 2Al_2O_3 = 2CaO\,Al_2O_3 + 2SO_2 + O_2$$
$$2CaSO_4 \rightarrow CaO + 2SO_2 + O_2$$
$$CaO + CaSiO_3 = Ca_2SiO_4$$
$$3CaSO_4 + CaS = 4CaO + 4SO_2$$

The anhydrite which has not been decomposed plays the part of the activator of the slags. The introduction of admixtures into the molten slags is technically advantageous because no expenditure of heat is required for the preliminary baking of gypsum and dolomite, as the high temperature of the slags themselves is made use of in this case. On the other hand, this method allows of the utilization of the sulphur contained in the slags and the gypsum.

Tests of the clinkerless cement (with the addition of 5% of gypsum and $2\frac{1}{2}$% of chalk) which has thus been obtained gave the following results.

As has been shown by our investigations on laboratory and semi-factory scales, clinkerless slag cement can be obtained by the grinding of the basic slags of blast furnaces of dry or half dry granulation, together with 5—7% of native anhydrite and 5—7% of dolomite dust (the waste from the production of metallurgical dolomite). Expenditures on the preliminary baking of the additions and on the drying of the slags are not necessary with this method. The basic slags of blast furnaces which are used for the preparation of clinkerless slag cement must answer the following requirements: the CaO content must not be less than 46%, Al_2O_3 — not less than 9%, MnO — not less than 3%, FeO — not more than 2%. The slags must be of a gray, white, or greenish colour, or of any other light shade. The presence of black or dark brown grains of slag and bits of cast iron is inadmissible. The size of the grains of a slag of wet granulation must

not be larger than 3—5 mm, and of a half dry or dry granulation slags — not more than 15 mm.

The addition of a certain amount of chalk to the Portland cement clinker at the time of its grinding also raises the mechanical strength of the cement.

Chemico-Technological
Institute Kharkov

Received
9. XII. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] P. Budnikoff. C. R., 183, 1926, 387. — П. П. Будников. Гипс и его исследование. 1930 и 1933. P. Budnikoff. Gypsum and its Investigation, 1930 and 1933. — P. Budnikoff u. L. Gulinow. Tonind. Ztg., № 35, 1933, 402—403. — P. Budnikoff. Zement, № 25, 1933, 342—344 u. № 26, 359—361. — P. Budnikoff. Engl. Pat., 347, 357 (1931). — [2] P. Budnikoff. u. M. Nekritsch. Zement, № 9, 1931, 192—193 u. № 30, 694—696.

ХИМИЯ

Н. А. ГЕЛЬД и К. Н. САМОХВАЛОВ

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

II. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА АДСОРБЦИЮ ОКТИЛОВОГО СПИРТА НА Ag_2S, HgS, $BaSO_4$ И НОНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА Ag_2S

(*Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 XII 1933*)

В работе по адсорбции ниловой кислоты на $BaSO_4$ (ДАН, № 4, 1934) было сообщено, что при молекулярном типе адсорбции органических веществ на кристаллических поверхностях, имеет место зависимость величины адсорбции от термодинамической разности потенциалов, на что впервые было указано А. Н. Фрумкиным (Bioch. Z., 182, 220, 1927).

Следовательно, при молекулярной адсорбции на ее величину будут оказывать влияние только те посторонние решотке ионы, которые, вследствие близких значений произведений растворимости соответствующих соединений, изменят концентрацию ионов кристаллической решотки в растворе, и, следовательно, величину ε потенциала. Это и подлежало проверке.

Кроме этого, ставится вопрос о связи между типом адсорбции и строением кристаллической решотки. Поэтому, для исследования нами выбраны соединения Ag_2S и HgS, как представители решоток, образованных анионом с малым сродством к электрону и металлами с большими потенциалами ионизации, и которые могут быть отнесены к типу „атомных", и $BaSO_4$, как представитель ионной решотки.

Октиловый спирт, несмотря на неудобство работы с ним из за его летучести, был выбран как заведомо не вступающий в химическую реакцию с кристаллическими поверхностями. Сернокислый барий был приготовлен сливанием растворов $BaCl_2$ и Na_2SO_4, Ag_2S — пропусканием сероводорода в раствор азотно-кислого серебра, HgS (киноварь) — растиранием ртути с серой и последующим нагреванием с раствором KOH при температуре 45—60°. Все препараты тщательно отмывались водой. Адсорб-

ция определялась измерением поверхностного натяжения начального и равновесных растворов посредством сталагмометра. Навеска вносилась в 40 см³ раствора, который наливался в 50 см.³ мерный цилиндр. После многократных встряхиваний раствор отбирался пипеткой.

В табл. 1 даны результаты опытов по адсорбции октилового спирта на Ag_2S (навеска 2 г) в присутствии различных концентраций Na_2S и $AgNo_3$. В ней, как и во всех последующих, буквой C обозначена концентрация прибавляемого электролита в миллиэквивалентах на литр, а X — количество адсорбированного в молях на литр.

Из приведенной таблицы следует, что адсорбция октилового спирта имеет максимум, который смещен относительно эквивалентного тела в стороны малых концентраций $Ag^{\cdot}$-ионов. Явление, аналогичное наблюденным А. Н. Фрумкиным и А. Обручевой, изучавших адсорбцию каприловой кислоты на AgJ. В работе Е. Ланге и П. В. Гране (Z. f. ph. Ch., 141, 225, 1929) показано, что изоэлектрическая точка для AgJ приходится на малые концентрации $AgNO_3$. Аналогичное, очевидно,—и в наших опытах. Характерным является чрезвычайно резкое уменьшение адсорбции октилового спирта при увеличении концентрации Na_2S, что должно находить себе объяснение в большей адсорбируемости $S''(HS')$ по сравнению с $Ag^{\cdot}$. Внешне изменение адсорбции октилового спирта выражается в изменении флотируемости Ag_2S. Максимум адсорбции отвечает максимуму флотации. Прибавление Na_2S сопровождается прекращением флотации и сильной стабилизацией суспензии. Аналогичное имеет место и при прибавлении $AgNO_3$, только стабилизация в этом случае выражена слабее.*

В этой же таблице приведен опыт с прибавлением NaOH, показавший, что адсорбция октилового спирта почти не меняется. Этого можно было ожидать в связи с малым изменением ε — потенциала от прибавления OH'

Совершенно аналогичную картину мы имеем с адсорбцией октилового спирта на HgS (навеска 4 г, см. табл. 2), только в этом случае мак-

Таблица 1

CNa_2S	$CAgNO_3$	$CNaOH$	$X.10^4$
0	0	0	4.2
0	0.25	0	5.6
0	0.62	0	5.9
0	3.5	0	4.8
0	7.3	0	3.2
0.6	0	0	0.9
0	0	0.7	3.9

Таблица 2

CNa_2S	$CHg(NO_3)_2$	$X.10^4$
0	0	3.9
0.2	0	4.3
0.4	0	4.4
0.6	0	3.9
1.0	0	3.1
2.0	0	1.2
0	1.2	3.3
0	12.0	0.7

симум адсорбции смещен в область малых концентраций Na_2S. Флотация имеет место на эквивалентном теле и при малых концентрациях Na_2S. Увеличение концентрации как Na_2S, так и $Hg(NO_3)_2$, приводит к депрессии и сопровождается стабилизацией суспензии. Последняя от прибавления $Hg(NO_3)_2$ выражена значительно резче, чем в случае стабилизации Ag_2S посредством $AgNO_3$. Это должно быть поставлено

* Еще в 1930 г. в работе „Об устойчивости суспензий различных веществ в жидкостях разных диэлектрических постоянных" мы указали, что все те вещества, которые стабилизируют данную суспензию в водной среде, являются депрессорами. Труды Отд. науч. изыск. института Механобр.

в связь со значительно более резким изменением адсорбции октилового спирта от прибавления $Hg^{\cdot}$, по сравнению с изменением ее от прибавления $Ag^{\cdot}$ при адсорбции его на $Ag^{\cdot}_2S$.

На киновари нами изучалось влияние на адсорбцию посторонних кристаллической решотке ионов.

В табл. 3 показано, что прибавление $Cu(NO_3)_2$ и $Th(NO_3)_4$ практически не оказывает влияния на адсорбцию, прибавление же $AgNO_3$, уменьшает ее. Это находит себе объяснение в следующем: прибавление $Cu^{\cdot\cdot}$ и $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ не может изменить величину ε — потенциала, ввиду значительной разницы в величинах произведения растворимости соответствующих сульфидов. Прибавление же $AgNO_3$ сопровождается изменением концентрации ртутных ионов, вследствие обменной химической реакции, что приводит к увеличению ε — потенциала. Поэтому, мы имеем уменьшение адсорбции.

Адсорбция октилового спирта на $BaSO_4$ выражена очень слабо. Для того, чтобы обнаружить адсорбцию, приходилось брать очень большие навески — 25 г 4 $см^3$ раствора октилового спирта. Несмотря на большую поверхность $\sim 3.10^5 см^2$ (частицы были диаметром около 1 μ) адсорбция определялась 4—5 каплями, что не позволяло с достаточной уверенностью говорить об адсорбции и, тем более, исследовать влияния $Ba^{\cdot\cdot}$ и SO_4'' на ее величину. В № 4 ДАН нами было показано что $BaSO_4$ не адсорбирует молекул нониловой кислоты. Сопоставляя это с малой адсорбируемостью октилового спирта, мы думаем, что это явление может быть поставлено в связь с ионным типом кристаллической решотки $BaSO_4$. Отметим, что по данным А. Обручевой (Bioch. Z., 207, 25, 1929), AgBr вначительно хуже адсорбирует молекулы каприловой кислоты по сравнению с AgJ, что может быть объяснено различным строением решоток. Первый имеет решотку поваренной соли, второй — вурцита.

Таблица 3

CAg_2NO_3	$CCu(NO_3)_2$	$CTh(NO_3)_4$	$X \cdot 10^4$
0	0	0	4.0
0.75	0	0	2.9
12.0	0	0	0.8
0	0	8.6	4.2
0	12.5	0	3.9

Таблица 4

pH	$X \cdot 10^4$
1.15	4.5
3.9	2.8
7.8	0.4

Переходим к описанию опытов по адсорбции нониловой кислоты на Ag_2S (навеска 3 г).

Сначала были поставлены опыты при различных pH, что достигалось прибавлением азотной кислоты и едкого натра к нониловой кислоте.

Из табл. 4 следует, что адсорбция увеличивается с уменьшением pH, что говорит за молекулярный тип адсорбции.

В этом отношении мы имеем явление, противоположное отмеченному нами на $BaSO_4$.

В табл. 5 показано влияние концентрации $AgNO_3$ и KI на адсорбцию нониловой кислоты. Все эти опыты произведены при $pH = 1.15$, по той

Таблица 5

$CAgNO_3$	CKI	$X \cdot 10^4$
0	0	7.6
0.12	0	8.25
0.5	0	7.8
1.25	0	6.9
2.5	0	5.75
5	0	5.0
17.5	0	4.05
0	0.5	5.3
0	1.0	4.2
0	2.0	3.4
0	5.0	2.25

причине, что при бо́льших *pH* образуются серебряные соли ониловой кислоты. Рассматривая таблицу, мы видим, что адсорбция имеет максимум, смещенный в область малых концентраций $Ag^{\cdot}$, в полном согласии с тем, что мы имели при изучении адсорбции октилового спирта. Увеличение концентрации $AgNO_3$ и KI приводит к уменьшению адсорбции. Опыты по влиянию $Pb(NO_3)_2$ и $Th(NO_3)_4$ показали отсутствие влияния этих ионов на адсорбцию ониловой кислоты.

Из всего вышеизложенного следует, что наличие различных типов адсорбции — ионной и молекулярной — может быть поставлено в связь с ионным и „атомным" типом строения кристаллической решетки. Последнее позволяет предсказывать условия для селективной флотации смеси минералов.

Лаборатория физической химии
Института Механобр. Ленинград.

Поступило
28 XII 1933.

CHEMIE

UNTERSUCHUNG DER ADSORPTION ORGANISCHER SUBSTANZEN AUF KRISTALLOBERFLÄCHEN

II. EINFLUSS DER ELEKTROLYTEN AUF DIE ADSORPTION VON OKTYLALKOHOL AUF Ag_2S, HgS, $BaSO_4$, SOWIE VON NONYLSÄURE AUF Ag_2S

Von N. HELD und K. SAMOCHVALOV

(*Vorgelegt von N. Semenov, Mitglied der Akademie, d. 23. XII. 1933*)

ZUSAMMENFASSUNG

An den Beispielen der Einwirkung von gemeinsamen und von dem Kristallgitter fremden Jonen auf die Adsorption des Oktylalkohols auf Ag_2S und HgS sowie von Nonylsäure auf Ag_2S wird der erstmalig von Prof. A. Frumkin nachgewiesene Zusammenhang von Adsorptionsgrösse und thermodynamischem Potential bestätigt.

Die Versuchsergebnisse gestatten die Formulierung der nashfolgenden Gesetzmässigkeit für die Molekularadsorption, welche in Anwendung auf die Flotation als Depressionsregel hingestellt werden kann: die mit dem Kristallgitter gemeinsamen Jonen beeinflussen die Adsodption der Moleküle der organischen Substanz und zwar stets in der Richtung einer Herabsetzung derselben. Die dem Gitter fremden Kationen und Anionen werden nur dann eine Wirkung ausüben, wenn ihre Beifügung eine Änderung der Gitterionenkonzentration zur Folge hat. Eine solche Änderung findet bei nahestehenden Werten des Löslichkeitsproduktes der entsprechenden Verbindungen statt.

Im Gegensatz zu Ag_2S und HgS ist die Adsorption von Oktylalkohol und Nonylsäure auf $BaSO_4$ äusserst schwach ausgedrückt. Wenn man die Tatsache einer bedeutend geringeren Adsorption der Kaprylsäuremoleküle auf Ag Br im Vergleich zu AgJ (Angabe von A. Obrutschewa) danebenhält, so ist man zur Annahme verleitet, dass diese Erscheinung auf der Verschiedenheit der Kristallgitterstruktur der untersuchten Verbindungen beruht und dass die Molekularadsorption auf den „Atomgittern" stattfindet.

Physikalisch-chemisches Laboratorium
des Instituts für mechanische Aufbereitung
von Kohle und Erzen. Leningrad.

Eingegangen
d. 23. XII. 1933.

А. СТУДИТСКИЙ

ОБ УСЛОВИЯХ ДИФФЕРЕНЦИРОВКИ КОСТНОЙ ТКАНИ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО ЗАРОДЫША В КУЛЬТУРАХ НА АЛЛАНТОИСЕ

(*Представлено академиком Н. В. Насоновым 28 XI 1933*)

ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Первые наши опыты по культивированию на аллантоисе свободной эмбриональной человеческой надкостницы показали, что образование костной и хрящевой ткани имеет место в большинстве пересадок. Это показало, что костеобразовательный процесс может происходить без специфических гуморальных воздействий и имеет общую физико-химическую основу. Возможность изучать закономерности дифференцированных человеческих остеогенных тканей с помощью такого легкого экспериментального метода, каким является пересадка на аллантоис, заставила нас попытаться повторить на человеческом материале наши опыты, сделанные на материале развивающегося цыпленка (А. Студитский, ДАН СССР, №№ 2 и 4, 1934). Те результаты, которые нами получены, излагаются в настоящем сообщении.

ЗАМЕЧАНИЯ О МАТЕРИАЛЕ И МЕТОДАХ

Методика пересадок на аллантоис описывалась нами неоднократно. Для культивирования человеческих тканей употреблялись в качестве „хозяев“ 7—8-дневные куриные зародыши. Срок культивирования — 10—11 дней. Материал для пересадок — надкостница с черепной крышки (os frontale) и трубчатых костей человеческого зародыша в возрасте от 8 недель до 3 месяцев. Для совместного культивирования хряща и надкостницы свободная хрящевая болванка фаланг пальцев человеческого зародыша освобождалась от надхрящницы и обвертывалась надкостницей с трубчатых костей камбиальным слоем внутрь. Пересадка перевязывалась человеческим волоском, во избежание расхождения тканей друг от друга, и переносилась на аллантоис.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Пересадка надкостницы покровных костей черепа

Всего было сделано 3 пересадки надкостницы с лобной кости 8-недельного человеческого зародыша, 9 пересадок — 9-недельного зародыша и 19 пересадок 3-месячного зародыша. Рост пересадок был в 2 опытах первой группы, в 4 — второй и в 5 — третьей. Образование костной ткани имело место в 1 случае в первой группе, в 1 случае — во второй и в 3 случаях — в третьей.

Бросается в глаза то явление, что кость развивалась в пересадках надкостницы всех возрастных групп, в то время как надкостница покровных костей куриного эмбриона на ранних стадиях развития не проявляет способности даже к самостоятельному росту. Однако, кость, развивающаяся в пересадках более молодой надкостницы, имеет существенное отличие от кости, образуемой надкостницей старших зародышей. Первая имеет вид маленьких узелков, о костной природе которых можно судить по наличию небольшого числа окружающих их остеобластов. Вторая приближается по строению к кости, развивающейся из надкост-

ницы трубчатых костей. Для нее характерны волокнистое строение, наличие основного вещества и костных клеток и присутствие остеобластов, окружающих кость в несколько слоев. В одном случае в пересадке 2-месячной надкостницы имело место образование ткани, которую по красочным реакциям и строению крупно-ячеистой стромы основного вещества и общему виду вакуолистых клеток можно назвать хондроидной тканью.

Изложенные наблюдения можно резюмировать следующим образом. Во-первых, способность к проявлению остеогенной потенции при изолированном развитии надкостницы покровных костей повышается с возрастом зародыша. Во-вторых, тенденция к атипическому развитию, выразившаяся в развитии хондроидной ткани, показывает, что дифференцировка, ткани. изолированной из системы органа, может иметь извращенный характер, как следствие отсутствия взаимодействия с другими тканями.

2. Пересадки надкостницы трубчатых костей

Всего нами было сделано 3 серии пересадок надкостницы трубчатых костей человеческого зародыша в возрасте от $2^1/_2$ до $3^1/_2$ месяцев. Из 26 пересадок было развитие в 18. В 2 из них образовался хрящ, в 5 — хрящ и кость. Для пересадок мы брали надкостницу исключительно с диафизарных частей кости, так что возможность образования хряща из надхрящницы была исключена. Таким образом, тенденция к хрящеобразовательной деятельности, свойственная изолированно растущей куриной надкостнице, проявляется в еще большей мере и у человеческой надкостницы.

Развитие хряща и кости происходит всегда на общей волокнистой основе, большей частью по периферии пересадок, что объясняется тем, что при операции надкостница, вследствие сокращения волокон, выворачивается камбиальным слоем наружу. С внешней стороны пересадка окружается плотной сферой коллагеновых волокон. Костное вещество дает типичные красочные реакции и включает костные клетки. Остеобласты имеют характерное строение.

Хрящ, при дифференцировании на аллантоисе, проходил типичные стадии развития, свойственные эмбриональной опорной ткани конечностей. Закладка хрящевой ткани имеет характерное эмбриональное строение. В дальнейшем, в хряще появляются дегенеративные изменения, свойственные так называемой пузырчатой стадии развития хряща. На этой стадии начинается взаимодействие хряща с окружающей остеогенной тканью, которое выражается во внедрении остеобластов вместе с кровеносными сосудами в полости отмирающих хрящевых клеток, резорбции хряща, образовании костномозговой полости с типичными остеокластами и отложении основного костного вещества.

Изложенные наблюдения заставили нас предположить, что наличие хряща является существенным условием для нормального проявления остеогенной потенции надкостницы. Для проверки этого предположения мы предприняли опыты по совместному культивированию хряща и надкостницы.

3. Опыты по совместному культивированию на аллантоисе хряща и надкостницы

Всего нами было сделано 20 пересадок. Из них было развитие в 10 случаях. В 6 из них развилась кость без сопровождающего хряще-

образовательного процесса, и в 1 случае было развитие хряща и кости. Кость имеет типичное волокнистое строение, окружена слоем остеобластов, включает костные клетки и дает характерные красочные реакции. Расположение образующейся костной ткани тесно связано с хрящевой болванкой, от которой и начинается костеобразовательный процесс.

Таким образом, материалы по совместному культивированию хрящевой и остеогенной тканей показывают, что в присутствии хряща проявляется почти всегда только остеогенная потенция надкостницы.

Способность к хрящеобразованию в присутствии хряща проявляется редко. Из этого можно заключить, что между хрящевой тканью и надкостницей имеет место коррелятивное взаимодействие, приводящее к нормальному функционированию этих тканей при нормальном развитии.

4. Замечания о взаимоотношениях куриных и человеческих клеток при дифференцировке человеческой надкостницы на аллантоисе

В работе по волокнообразованию в культурах надкостницы на аллантоисе мы уже отмечали неспецифическую природу волокнообразовательного процесса. В данном исследовании нами было обращено внимание на взаимоотношения куриных и человеческих клеток в пересадке — нет ли между ними видового антагонизма? Активное размножение человеческих клеток на аллантоисе показывает, что подавления жизнедеятельности человеческих клеток со стороны клеток аллантоиса не происходит. Наоборот, все данные показывают, что аллантоис является чрезвычайно благоприятной средой для развития человеческой костной ткани.

С другой стороны, куриные клетки, входящие в контакт с развивающейся культурой человеческих тканей, проявляют явные признаки депрессии. Среди большого числа куриных клеток, включающихся в развивающийся имплантат надкостницы человеческого зародыша, нельзя найти ни одной клетки в стадии деления, несмотря на одинаковые условия питания. Это указывает на угнетение куриных клеток.

Отделение гистогенеза
Института экспериментального морфогенеза.
Москва — Останкино.

Поступило
21 XI 1933.

BIOLOGY

ON THE CONDITIONS OF THE DIFFERENTIATION OF THE OSSEOUS TISSUE OF A HUMAN EMBRYO IN GRAFTS ON THE ALLANTOIS

By A. STUDITSKIJ

(Communicated by N. Nasonov, Member of the Academy, 28. XI. 1933)

THE OBJECT OF THE INVESTIGATION

Our first experiments on the grafting of the isolated periosteum o a human embryo on to the allantois have shown that the formation of osseous and cartilaginous tissue occurs in the majority of grafts. This has served to prove that the osseous formative process may occur without any specific humoral effects and has a common physico-chemical basis. The

possibility of studying the regularity revealed by differentiated human osteogenic tissues with the help of so simple a method as grafting on to the allantois, has led us to attempt repeating on human material the experiments which were first made on the material of a developing chicken (A. Studitskij, C. R. de l'Ac. d. Sci. de l'URSS, №№ 2 and 4, 1934). The results obtained are set forth in the present paper.

REMARKS ON THE MATERIAL USED AND THE METHOD OF PROCEDURE

Our method of transferring grafts on to the allantois has been repeatedly described. For the cultivation of human tissues 7 or 8-day old chicken embryos were used by way of „hosts". The time of cultivation was from 10 to 11 days. The material used for grafting was the periosteum removed from the skull (os frontale) or the long bones of a human embryo varying in age from 8 weeks to 3 months. For joint grafting of the cartilage and the periosteum the isolated core of the cartilage was removed from the phalanx of a human embryo; the core of the cartilage was isolated from the perichondrium and enveloped in the periosteum removed from long bones, the cambial layer of the periosteum forming the inner surface of the wrapping. The graft was then tied with a human hair, so as to avoid the separation of the tissues, and transferred to the allantois.

THE RESULTS OBTAINED BY THE INVESTIGATION

1. Periosteal Grafts of Cranial Bones

The grafts made were as follows: 3 periosteal grafts of the frontal bone of an 8-week old human embryo, 9 grafts of a 9-week old embryo, and 19 grafts of a 3-month old embryo. The growth of grafts was observed to occur in 2 experiments of the first group, in 4 of the second, and in 5 of the third. The formation of osseous tissue took place in 1 case of the first group, in 1 case of the second, and in 3 cases of the third.

The striking feature is that the bone developed in the periosteal grafts of all the different age groups, whereas the periosteum removed from the cranial bones of a chicken embryo revealed no capacity for independent growth in the earlier stages of development. However, the bone developing in the grafts of the younger periosteum differs essentially from the bone formed by older embryos. The former consists of small nodules whose osseous nature is only made manifest by the presence of a small number of osteoblasts which surround them. The latter in its structure is more like a bone developing out of the periosteum of long bones. It is characterized by a fibrous structure, the presence of ground substance, and osseous cells, as well as that of osteoblasts which surround the bone with several layers. In one case, when a 3-month old periosteum was grafted, we observed the formation of tissue which, judging from its staining properties, the large-sized nuclear stroma of the ground substance, and the general appearance of its vacuolated cells, might be termed chondroid tissue.

The above observations may be summarized as follows: in the first place, the capacity of the periosteum removed from cranial bones for revealing osteogenic potency under conditions of isolated development increases with the age of the embryo. In the second place, the tendency towards atypical development, which was manifest in the development of chondroid tissue, serves to show that the differentiation of tissue isolated from the system of an organ may be of a perverted nature due to the absence of any interrelations between it and other tissues.

2. Periosteal Grafts of Long Bones

We have made 3 series of grafts of the periosteum removed from the long bones of a human embryo from $2^1/_2$ to $3^1/_2$ months of age. Out of the 26 grafts development was observed to occur in 18. In 2 of these cartilage was formed, in 5 — cartilage and bone. Only periosteum removed from the diaphysary portion of the bones was used in grafting, so that any possibility of the cartilage forming out of the perichondrium had been excluded. Thus, the tendency towards chondrio-formative activity peculiar to the isolated grafts of chicken periosteum, becomes still more manifest in human periosteum.

The development of both cartilage and bone always occurs on a common fibrous foundation, mostly along the periphery of the grafts, which may be accounted for by the fact that, when operated on, the periosteum, owing to the contraction of its fibres, has its cambial layer directed externally. On the outer surface the graft is surrounded with a compact sphere of collagenic fibres. The osseous substance is possessed of typical staining properties and includes osseous cells. Osteoblasts are characteristic in structure.

The cartilage, in being differentiated on the allantois, passes through all the typical stages of development peculiar to the embryonic supporting tissue of the extremities. The foundation of cartilaginous tissue has a characteristic embryonic structure. Later, the cartilage undergoes degenerative changes peculiar to the so-called vacuolated stage in the development of the cartilage. In this stage the interaction between the cartilage and the surrounding osteogenic tissue begins to develop, which is manifested by the intrusion of osteoblasts together with the blood-vessels into the cavities of the dying cartilaginous cells, by the resorption of the cartilage, by the formation of marrow cavities with typical osteoclasts, and by the deposition of the ground osseous substance.

The above observations have led us to assume that the presence of the cartilage is an essential condition of the normal manifestation of the osteogenic property of the periosteum. To check up the assumption we further experimented on the joint grafting of the cartilage and the periosteum.

3. Experiments on the Joint Grafting of the Cartilage and the Bone on to the Allantois

The total number of grafts was 20. Out of that number development was observed to occur in 10. In 6 of these the bone developed without the accompanying chondrio-formative process, and in 1 the development of both cartilage and bone was observed to occur. The bone has a typical fibrous structure, it is surrounded with a layer of osteoblasts, includes osseous cells, and is possessed of characterictic staining properties. The distribution of osseous tissue is closely connected with the core of the cartilage, out of which the osseo-formative process appears to originate.

Thus, the data obtained by means of the joint grafting of cartilaginous and osteogenic tissues serve to show that it is the osteogenic potency of the periosteum which is almost exclusively revealed in the presence of the cartilage.

The capacitly for endochondral formation in the presence of the cartilage is manifested but rarely. This may lead us to conclude that there is a correlative interaction existing between the cartilaginous tissue and the periosteum, which results in the normal functioning of both the tissues under conditions of normal development.

4. Remarks on the Interrelation between Chicken and Human Cells in Differentiation of the Human Periosteum on the Allantois

In our paper on fibro-formation in periosteal grafts cultivated on the allantois we have already mentioned the non-specific nature of the fibro-formative process. In the present investigation we have given our attention to the interrelation between the chicken cells and the human cells of the graft with a view of establishing whether there was any generic antagonism between them. The active reproduction of human cells on the allantois has shown that the cells of the allantois exercise no depressive effect on the life activity of the human cells. On the contrary, all the data obtained seem to indicate that the allantois is a most favourable medium for the development of human osseous tissue.

On the other hand, chicken cells which come in contact with the developing culture of human tissues reveal difinite signs of depression. Among the large number of chicken cells intruding into the developing periosteal implantate of a human embryo there was not a single cell that was found to be in the division stage, in spite of their conditions of nutrition being exactly similar. This proves the chicken cells to be in a stage of depression.

Department of Histogenesis of the Institute of Experimental Morphogenesis. Moscow—Ostankino.

Received 21. XI. 1933.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

И. А. КОЛОМИЕЦ

К ВОПРОСУ О „КРИТИЧЕСКОМ ПЕРИОДЕ“ У ПШЕНИЦ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 8 XII 1933*)

Изучая влияние метеорологических факторов в разные периоды вегетации растений на получаемый от них урожай, П. И. Броунов (1896, 1897) пришел к заключению, что у каждого растения есть такие вегетационные промежутки во времени, когда низкий уровень некоторых метеорологических факторов, как например недостаток влаги, оказывает решающее влияние на урожай. Такие промежутки времени он назвал „критическими периодами“. Другие исследователи-метеорологи, пользуясь в своей работе тем же методом параллельных наблюдений, подтвердили это. И. А. Пульман (1905, 1912) выявил критический период у овса (10 дней до выметания метелки), у гречики (20 дней со дня образования завязи), у проса (2 периода). В. К. Гауер (1908) — у овса (10—15 дней до выметания метелки). Д. Анци (1915) — установил критический период в отношении дождей у яровых пшениц (2 декады до колошения) и т. д. Объяснение этого явления видели или в „повышенной потребности растения во влаге, вследствие быстрого роста листьев и колосьев“ в эти периоды (Д. Анци, 1915), или в том, что „растение особенно нуждается во влаге тогда, когда оно готово к обильному развитию новых важнейших вегетативных органов“ (И. А. Пульман, 1922).

В Лаборатории биохимии и физиологии растений Академии Наук начаты работы по физиологическому изучению влияния изменяющегося водоснабжения в разные стадии развития на рост, развитие и продуктивность их. В данном сообщении излагается часть результатов этих работ, полученных в 1933 году на пшеницах.

Методика опыта

Опыт проводился вегетационным методом в вегетационном домике Экспериментальной станции УИР (Харьков).

Фиг. 1. Состояние растений сорта *erythrospermum* 0841 в зависимости от периода воздействия засухи (перед уборкой). I — растения подвергались засухе в стадию кущения; II — в стадию стеблевания перед колошением; III — в стадию колошения; IV — в стадию молочной спелости.

Fig. 1. The condition of plants of the variety *erythrospermum* 0841 as affected by the period during which they were subjected to drought (before harvesting). I — plants were subjected to drought in the stage of branching; II — in the stage of stalk shooting before earing; III — in the stage of earing; IV — in the stage of milky ripeness.

Растения 4 сортов яровой пшеницы выращивались в глиняных сосудах, вмещающих 4.670 г сухой земли. Почва — черноземная, комковатой структуры в смеси с песком (3 : 1) — имела полную влагоемкость 34.4. В каждый сосуд вносилось удобрение в количестве полной нормы смеси Гельригеля в два срока. Полив производился верхний (через пористые глиняные горшечки, вставленные в средину сосуда) и нижний (через стеклянные трубки).

Методика опыта заключалась в том, что растения данных 4 сортов пшеницы ставились одновременно в 4 периода вегетации в условия почвенной засухи; последняя достигалась приостановкой полива. Сосуды всех сортов были разделены на 5 групп, в каждой группе по 8 сосудов

Первая группа подвергалась действию почвенной засухи в период, когда растения были в стадии кущения (I); вторая группа — в период, когда растения были в стадии стеблевания перед колошением (II);* третья группа — в период наступления стадии колошения (III); четвертая группа — в период начала молочной спелости растений (IV); пятая группа — контрольные растения — произрастали все время при нормальной (70%) влажности.

Применением металлических футляров для опытных сосудов достигалось равномерное иссушение почвы во всех сосудах, а также одинаковый предел иссушения во все 4 периода. Каждый раз после определенного периода почвенной засухи, растения ставились снова в условия нормальной влажности почвы до конца опыта. Иссушение почвы во все периоды доводилось до 6.4—6.6 % влажности (к абсолютно сухой почве), в то время как мертвый запас воды равнялся 5%. В зависимости от напряженности метеорологических факторов, растения оставались без полива различное число дней (см. табл. 1); особенно долго в первый период, ввиду влажной и прохладной, сравнительно, погоды, а главное, благодаря небольшой испаряющей поверхности растений в этот период вегетации.

Таблица 1

	Стадия развития сорта 0841	Время и продолжительность		Средняя температура			Относит. влажности воздуха		
		Отсутствие полива	Пребывание растений в завядшем состоянии	7^h	13^h	20^h	7^h	13^h	20^h
I	Кущение	24—14 V VI = 20 дн.	30—14 V VI = 14 дн.	11.6	19.3	12.9	89.4	70.5	86.1
II	Стеблевание перед колошением	16—1 VI VII = 15 „	21—1 VI VII = 10 „	15.4	19.0	15.5	86.0	75.6	90.0
III	Колошение	29—11 VI VII = 12 „	2—11 VII = 9 „	16.5	21.4	15.8	82.3	56.0	86.3
IV	Молочная спелость	10—22 VII = 12 „	13—22 VII = 9 „	20.6	24.9	20.2	80.0	52.2	74.5

Вообще, лето этого года в условиях Харькова отличалось сравнительно повышенной влажностью и отсутствием высоких температур; на протяжении вегетации пшениц не было слишком резких расхождений между метеорологическими факторами разных периодов, что особенно благоприятствовало нашему опыту.

Все растения были доведены до полного созревания зерен, после чего был собран урожай, сделаны точные промеры органов растений, подсчет количества стеблей, колосьев и зерен, а также учтен вес сухой массы разных органов растений.

* Выбор времени прекращения полива производился применительно к наступлению фаз сорта erythrospermum 0841; остальные сорта имели отступления, о чем будет дальше.

Результаты опыта

Главнейшие данные опыта по двум сортам приведены в табл. 2.

Таблица 2

Периоды	Влажность почвы в % к абс. сухой	Растения начали завядать	Количество зерен (среднее с одного сосуда)		Вес сухой массы зерна (среднее с одного сосуда)	
			Абсолютное количество	Приведен. к контр. в %	Абсолютное колич. в г	Приведен. к контр. в %
Сорт *Tr. v.* v. *erythrospermum* 0841 Краснокутской станции						
Контроль			211	100	8.44	100
I	6.4	—9 дней до стеблевания . . .	226	105.6	8.48	100.47
II	6.8	—7 дней до колошения . . .	47	21.6	1.63	19.13
III	6.6	+4 дня по колошении	165	77.8	2.64	31.16
IV	6.4	+1 день мол. спелости	213	100.9	3.72	44.07
Сорт *Tr. v.* v. *milturum* 0274 Одесской станции						
Контроль			380	100	9.87	100
I	6.7	—12 дней до стеблевания . . .	401	105.5	9.64	97.5
II	6.5	—16 дней до колошения . . .	159	41.8	3.57	36.1
III	6.2	—5 дней до колошения . . .	42	11.0	0.93	9.4
IV	5.58	—6 дней до мол. спелости . . .	254	66.8	2.47	25.0

Из этой таблицы видно, что как у одного, так и у другого сорта, влияние почвенной засухи (одинаковой во все периоды испытания) отразилось различно по периодам. Так, от засухи в первый период, когда растения находились в стадии кущения, урожай зерна не уменьшился в сравнении с контрольными, количество же зерен имело тенденцию даже к увеличению. От действия в другие периоды урожай снизился значительно, но различно, как по размеру, так и по качеству. Различия же в росте и развитии растений ясно видны из фиг. 1 (стр. 273), где представлено состояние растений сорта 0841 перед уборкой.

Характерен тот факт, что наибольшее снижение урожая зерна у сорта *erythrospermum* 0841 произошло от влияния засухи во втором периоде, у сорта *milturum* 0274 — в третьем периоде. Это „расхождение" выясняется

при сопоставлении сроков наступления стадии колошения и данных, показывающих за сколько дней до колошения растения обоих сортов попали в эти периоды под действие засухи. Растения сорта 0841 (при нормальных условиях влажности почвы) начали колоситься 28 VI, а сорта 0274 — 7 VII, т. е., как это видно из таблицы (графа 4), сорт 0274 подвержен был засухе в третий период в той стадии развития растений

Фиг. 2. Влияние засухи в стадию стеблевания перед колошением на развитие колоса сорта *erythrospermum* 0341. 10 — колос с контрольного сосуда; 7, 8, 9 — колосья опытных растений.

Fig. 2. The effect of drought in the stage of stalk shooting before earing upon the development of the ear of the variety *erythrospermum* 0841. 10 — an ear from the control vessel; 7, 8, 9 — ears of plants experimented upon.

(за 5 дней до колошения), в какой 0841 был во второй период (за 7 дней до колошения). Это показывает, что растения как одного, так и другого сорта, наиболее чувствительны к влиянию почвенной засухи в определенную стадию своего развития — стадию, предшествующую выметанию колоса. Это, по всей вероятности, стадия перехода растения к генеративному развитию.

Из данных приведенной таблицы видим, что недостаток водоснабжения в эту стадию развития приводит к уменьшенному завязыванию зерен; колосья (часто в начале колошения с внешней стороны нормальные) оказываются совсем пустыми или с очень незначительным количеством зерен (см. фиг. 2).

Это определенно указывает на связь наибольшей чувствительности растений пшеницы к недостатку влаги с моментом образования генеративных органов. Очевидно, здесь нужно искать физиологическое объяснение этому влиянию и тому периоду жизни, который агрометеорологи назвали „критическим периодом".

Данные опыта показывают, что влияние засухи может сильно сказываться на растениях и при воздействии на дальнейших стадиях развития. Урожайность зерна сильно снижается от действия в стадии колошения и налива зерна, в меньшей мере от действия в стадии молочной спелости. Но в этих случаях снижение урожая идет за счет главным образом неполноценности образовавшихся зерен; количество же зерен или не уступает (молочная спелость — сорт 0841), или мало уступает (налив зерна) контрольным. При недостатке же водоснабжения в стадии образования генеративных органов урожайность снижается исключительно за счет уменьшения количества зерен.

Настоящая работа была проведена под руководством академика А. А. Рихтера и проф. В. А. Новикова, за что выражаю им искреннюю благодарность.

Лаборатория биохимии и физиологии растений
Академии Наук. Ленинград.

Поступило
8 XII 1933.

PLANT PHYSIOLOGY

ON „CRITICAL PERIOD“ IN THE DEVELOPMENT OF WHEAT

By I. KOLOMIEC

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 8. XII. 1933*)

While studying the effect of meteorological factors during different vegetative periods upon the yield, P. Brounov (1816, 1897) arrived at the conclusion that in the development of every plant there are such vegetative periods when a low level of some meteorological factors, as lack of moisture, for instance, has a decisive effect upon the yield. He called such periods „critical“ ones. Other investigators-meteorologists, using the same method (the method of parallel observations), supported it. I. Pullman (1905, 1912) determined the critical period in the development of oats (10 days before the formation of panicles), buckwheat (20 days after the formation of ovary), millet (two periods). V. Gauer (1908) determined the critical period in the development of oats (10—15 days before the formation of panicles). D. Azzi (1915) established the critical period with regard to rainfall in the development of spring wheats (20 days before earing), etc. This phenomenon was put down either to „an encreased demand for moisture due to the rapid growth of leaves and ears“ during these periods (D. Azzi, 1915), or to the fact that „the plant has particular need of moisture when it is ready for an abundant development of most important vegetative organs“ (I. Pullman, 1922).

Physiological study of the effect of a varying water supply in different stages of development upon the growth of plants, their development, and productiveness has been started at the Laboratory of Biochemistry and Plant Physiology of the Academy of Sciences of the USSR. Part of the results obtained during the year 1933 is set forth in the present paper.

The Method of the Experiment

The experiment was carried out according to the vegetative method in the greenhouse of the experimental station of the Ukrainian Institute of Plant Cultivation (Kharkov). Four varieties of spring wheat were raised

in earthenware vessels holding 4670 g of dry earth. The soil consisted of black mould mixed with sand (3:1). It was of a lumpy structure, and its full moisture absorbing capacity was 34.4. Manure in the form of Helrigel's mixture was introduced twice in each vessel. The plants were watered from above (through small porous earthenware pots placed in the middle of the vessel) and from below (through glass tubes).

The method of the experiment was as follows: 4 varietes of wheat in 4 stages of vegetation were simultaneously subjected to soil drought, which was brought about by the cessation of watering. The vessels of each variety were divided into 5 groups, there being 8 vessels in each group.

The first group was subjected to the action of drought during the period of branching (I); the second group — during the period of stalk shooting before earing (II);* the third group — during the period of the beginning of earing (III); the fourth group — during the period of the beginning of milky ripeness (IV); the fifth group — control plants — was raised under the conditions of normal (70%) moisture.

A uniform drying up of the soil in all vessels as well as the same limit of dryness within all four periods were secured by means of metal cases for the vessels used in the experiment. After a definite period of soil drought, the plants were again placed under normal moisture conditions till the end of the experiment. The dryness of the soil during all periods was 6.4—6.6% of moisture (in relation to an absolutely dry soil), while the amount of unutilizable water was 5%. The number of days during which the plants remained without watering depended upon the intensity of meteorological factors (see table 1); they remained without watering for a particularly long time during the first period, on account of moist and comparatively chilly weather, but, above all, owing to the small evaporating surface of the plants during that period of vegetation.

Table 1

	Stage of development of the variety 0841	Date and length of time		Average temperature			Relative moisture of the air		
		Time during which there was no watering	Time during which the plants were in a withered state	7 a.m.	1 p.m.	8 p.m.	7 a.m.	1 p.m.	8 p.m.
I	Branching	$\frac{24-14}{V\ VI}$ = 20 days	$\frac{30-14}{V\ VI}$ = 14 days	11.6	19.3	12.9	89.4	70.5	86.1
II	Stalk shooting before earing	$\frac{16-1}{VI\ VII}$ = 15 „	$\frac{21-1}{VI\ VII}$ = 10 „	15.4	19.0	15.5	86.0	75.6	90.0
III	Earing	$\frac{29-11}{VI\ VII}$ = 12 „	$\frac{2-11}{VII}$ = 9 „	16.5	21.4	15.8	82.3	56.0	86.3
IV	Milky ripeness	$\frac{10-22}{VII}$ = 12 „	$\frac{13-22}{VII}$ = 9 „	20.6	24.9	20.2	80.0	52.2	74.5

* The cessation of watering was timed in conformity to the phases of the variety *erythrospermum* 0841; as regards other varieties there were deviations from the rule as will be seen below.

Generally speaking, the summer of Hie year 1933 in Kharkov was characterized by a comparatively high moisture and an absence of high temperatures; throughout the vegatative period of wheats there were no marked differences between the meteorological factors in different stages of development, which fact was particularly favourable to our experiment.

All the plants were allowed to reach full ripeness of grain, whereupon the produce was harvested, exact measurements of plant organs as well as a calculation of the number of stalks, ears, and grains were made, and the weight of the dry mass of various plant organs was determined.

Results of the Experiment

The principal results of the experiment with regard to two varieties are given in table 2.

Table 2

Periods	Moisture of soil in % to abs. dry soil	The plants began to wither	Number of grains (average from one vessel)		Weight of dry mass of a grain (av. from one vess.)	
			Absolute number	% in relation to control plants	Absolute value in grams	% in relation to control plants
Tr. v. v. *erythrospermum* 0841 of the Krasnokutsk station						
Control			211	100	8.44	100
I	6.4	—9 days before stalk shooting	226	105.6	8.48	100.47
II	6.8	—7 days before earing . . .	47	21.6	1.68	19.13
III	6.6	+4 days after earing	165	77.8	2.64	31.16
IV	6.4	+1 days after milky ripeness	213	100.9	3.72	44.07
Tr. v. v. *milturum* 0274 of the Odessa station						
Control			380	100	9.87	100
I	6.7	—12 days before stalk shooting	401	105.5	9.64	97.5
II	6.5	—16 days before earing	159	41.8	3.57	36.1
III	6.2	—5 days before earing	42	11.0	0.93	9.4
IV	5.58	—6 days before milky ripeness	254	66.8	2.47	25.0

This table shows that the effect of soil drought upon the one as well as the other variety was different during different periods, although the drought was identical throughout the whole test. Thus, during the first

period, when the plants were in the stage of branching, the grain yield did not decrease in comparison with the control plants, while the number of plants even tended to increase. When plants were subjected to the action of drought during other periods, the yield fell considerably, but differently both in amount and in quality. Differences in growth and development are clearly seen in fig. 1 (p. 273), in which the plants of the variety 0841 are shown before harvesting.

It is characteristic that in the case of v. *erythrospermum* 0841 the greatest decrease of yield occurred when it was subjected to the action of drought during the second period, in the case of v. *milturum* 0274 — during the third period. This „divergence" is explained when we compare the dates at which the stage of earing began and the data showing how many days before earing the plants of both varieties were subjected to the action of drought during these periods. The plants of the variety 0841 (under normal conditions of soil humidity) began to ear on June 28, those of the variety 0274 — on July 7, i. e., as is seen from the table, the variety 0274 was subjected to the action of drought during the third period in that stage of development (5 days before earing) in which 0841 had been during the second period (7 days before earing). This shows that the plants of both varieties are most sensitive to the action of soil drought in a definite stage of their development — the stage that precedes the formation of ears. It is most probably the stage of the transition to the generative development.

The data given in the table show that an insufficient water supply in that stage of development results in a decreased formation of grains. The ears (often seemingly normal at the beginning of earing) turn out to be quite barren or contain a very small number of grains (see fig. 2, p. 276).

This points unmistakably to the existence of a connexion between the greatest sensitivity of wheat to a lack of moisture and the time at which the formation of the generative organs begins. It is obvious that a physiological explanation of this phenomenon as well as of the period called by agrometeorologists „critical period" is to be looked for in this direction.

Data derived from experiments show that drought can produce a marked effect upon plants when they are subjected to its action in later stages of their development as well. The grain yield decreases considerably when the plants are subjected to the action of drought in the stage of earing and ripening of the grain, to a smaller extent — when they are subjected to its action in the stage of milky ripeness. But in these cases the decrease of yield is due chiefly to the poorness of grains formed, their number being either not smaller (milky ripeness — variety 0841) or slightly smaller (ripening of the grains) than that in the control plants. Whereas, in the case of plants being subjected to the action of drought during the formation of generative organs, the decrease in yield is due exclusively to the decrease of the number of grains.

I express sincere thanks to A. Richter, Member of the Academy, and Prof. V. Novikov, under whose guidance the present work has been carried out.

Laboratory of Biochemistry and Plant Physiology of the Academy of Sciences. Leningrad.

Received 8. XII. 1933.

Л. Г. ДОБРУНОВ

ОСОБЕННОСТИ РОСТА КОНОПЛИ ПРИ НЕДОСТАТОЧНОМ КОЛИЧЕСТВЕ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 31 XII 1933*)

Конопля обладает рядом особенностей, отличающих ее от других растений полевой культуры. В целях изучения требований средне-русской конопли к почве и удобрению был проведен вегетационный опыт по использованию ею малого объема почвы бедной питательными веществами. Сравнивалась конопля со льном-долгунцом и овсом, которые изучены значительно полнее.

Опыт был заложен в сосудах Вагнера, набитых смесью почвы с бесплодным песком при отношении — почва: песок = 1:2. Общий вес смеси на сосуд — 4.5 кг. Почва в опыте — темно-серый суглинок экспериментального участка Института конопли. Одновременный посев произведен семенами конопли новгород-северской, льна-долгунца 0262 и овса Лейтевицкого. На сосуд оставлено по 12 растений. Кроме того, в схему были включены, но в меньшем числе, сосуды с 6, 18 и 24 растениями. Периодический учет энергии роста сухого вещества за весь период вегетации при 4—10-кратной повторности, сопровождался осторожной отрывкой корней и учетом их веса. Урожаи последних сроков уборки растений поступали в анализ для получения величин общего выноса N, P_2O_5 и K_2O.

Цифровые данные приводятся только средние из сходящихся определений.

Рост сухого вещества

Динамика роста сухого веществе растений за период вегетации имеет своеобразные черты для каждого из них. Из табл. 1 видно, что наибольшую энергию роста сухого вещества в начальные стадии развития проявила конопля, наименьшую — лен. Овес занял промежуточное положение:

Таблица 1 — Table 1

Энергия накопления сухого вещества у растений

The energy of the dry substance accumulation in plants

Сроки наблюдений Observation date	Вес 10 растений в г Weight of 10 plants in g			Вес 10 растений в % P. c. weight of 10 plants		
	Конопля Hemp	Лен Flax	Овес Oats	Конопля Hemp	Лен Flax	Овес Oats
17 VII	1.44	0.28	0.68	38	3	16
26 VII	2.44	0.84	1.76	64	11	42
2 VIII	2.99	1.58	2.35	79	20	56
21 VIII	3.88	5.98	3.43	88	79	81
11 IX	3.79	7.55	4.23	100	100	100

Данные урожая растений (конечные стадии развития) показывают, что вес равного числа их достигает наибольшей величины у льна, наименьшей — у конопли. Эта наименьшая величина урожая конопли среди других опытных растений сохраняется и при ином числе растений на сосуд. При наличии 6, 12, 18 и 24 растений на сосуд, наибольшие урожаи достигали следующих величин: конопля — 4.99 г, лен — 12.90 г и овес — 5.32 г. Таким образом, конопля хуже других растений использовала бедную почву, показав наименьший урожай при различном числе растений на сосуд. В дополнение к этому, высокая энергия накопления сухого вещества у конопли в короткий (около месяца) начальный период вегетации, значительно большая, чем у льна или овса, характеризует коноплю как наиболее требовательное растение из бывших в опыте. Преимущества льна-долгунца перед коноплей в условиях бедной почвы наглядно демонстрируется данными высоты растений; именно, конопля имела высоту 37.5 см, лен — 92.2 см.

Полное подтверждение этих данных находим в результатах полевого опыта, проведенного одновременно с вегетационным. В этом опыте на двух близко расположенных участках (расстояние между ними 150—200 м), отличающихся количеством доступных питательных веществ в почве, были одновременно высеяны те же три растения. Учет урожая их показал следующее:

Таблица 2 — Table 2

Общий урожай растений

Total yield of plants

Участки Plots	Конопля Hemp	Лен Flax	Овес Oats
	Ц/га Cwt per ha	Ц/га Cwt per ha	Ц/га Cwt per ha
Без удобрения — Unfertilized	20.0	18.3	25.6
Удобренный — Fertilized	58.8	41.0	43.8
Прибавка — Increase	194 %	124 %	71 %

Из приведенной таблицы видно, что урожай конопли на неудобренном участке ниже урожая овса. На удобренном, наоборот, урожай конопли значительно выше урожая овса. Очевидно, эти данные могут служить наглядным доказательством высоких требований конопли к почве и удобрению, более высоких, чем у льна или овса. Также показательны высоты растений. Именно высота соломки конопли, выросшей на бедной почве, ниже, чем льна (45 см против 55 см); на плодородной почве — обратное соотношение (96 см против 75 см у льна).

Общий вынос питательных веществ растениями

По общему выносу питательных элементов из бедной почвы, конопля далеко не во всех случаях заняла первое место (см. табл. 3).

Из приведенных данных видно, что лен значительно полнее использовал питательные вещества бедной почвы что касается трех элементов

Таблица 3 — Table 3

Вынос N, P_2O_5, и K_2O в мг на сосуд и в процентах
Absorption of N, P_2O_5, and K_2O in mg per vessel and percentage

Растение Plant	Вынос в мг absorption in mg			Вынос в % % of absorption		
	N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
Конопля — Hemp	54.7	25.4	61.5	100	100	100
Лен — Flax	80.5	29.0	124.0	147	114	202
Овес — Oats	37.5	21.3	96.3	69	84	156

(из них, в большей мере K_2O, в меньшей P_2O_5). Овес также показал себя сильнее конопли по использованию калия, содержащегося в почве, но слабее в отношении фосфора и азота.

В полевом опыте, упомянутом выше, конопля заняла первое место по величинам выноса тех же питательных элементов на удобренном участке. Приводим данные по выносу их в относительных величинах, принимая за 100 вынос с неудобренного участка:

Таблица 4 — Table 4

Вынос N, P_2O_5 и K_2O растениями в процентах
Percentage of absorption of N, P_2O_5, and K_2O by the plants

Растения Plants	N		P_2O_5		K_2O	
	Без удобрения Unfertilized	С удобрением Fertilized	Без удобрения Unfertilized	С удобрением Fertilized	Без удобрения Unfertilized	С удобрением Fertilized
Конопля — Hemp . . .	100	254	100	171	100	336
Лен — Flax	100	242	100	243	100	227
Овес — Oats	100	165	100	197	100	221

Таким образом, увеличение выноса на удобренной почве достигает наибольших величин у конопли. Это касается калия и азота, потребность в которых у конопли превышает потребность в них льна или овса. Использование же фосфорной кислоты достигает у нее наименьшей величины. Выделение у конопли этого элемента, очевидно, говорит о том, что это растение предъявляет меньшие требования к фосфорному питанию, нежели к азотному и калийному. Следует заметить, что это положение вполне согласуется с результатами других наших опытов.

Энергия роста корневых систем

Известно, что на уменьшение количества доступных питательных веществ в почвенном растворе растение реагирует более энергичным развитием корневой системы по отношению к надземной массе. В условиях вегетационного опыта, где растениям был предоставлен субстрат очень бедный питательными веществами, процент корней изменялся за период вегетации таким образом:

Таблица 5 — Table 5

Процент корней у растений (надземная масса принята за 100);
Percentage of plant roots (the mass above the ground level being taken as 100)

Сроки наблюдений Observation date	Конопля Hemp	Лен Flax	Овес Oats
17 VII	47.6	96.4	175.0
26 VII	42.0	47.5	100.9
2 VIII	37.2	33.7	66.3
21 VIII	35.3	22.8	41.5
3 IX	—	17.1	24.1
11 IX	28.0	—	—

Из таблицы видно, что процент корней в конечную стадию развития растений достигает наибольшей величины у конопли, наименьшей у льна (следует заметить, что корневая система конопли имеет экстенсивный характер строения). Но динамика роста корней конопли не говорит в ее пользу, характеризуя коноплю как растение, обладающее наименьшей по весу в отношении надземной массы корневой системой в начальные стадии развития. В этот ответственный период жизни растений преимущества льна и в особенности овса перед коноплей выступают достаточно рельефно. Видимо, корневая система конопли мало приспособлена к поглощению значительного количества питательных веществ из растворов с низкой концентрацией их в начальный, критический для этого растения период развития.

Институт конопли.
Глухов.

Поступило
31 XII 1933.

GROWTH PECULIARITIES OF HEMP AS A RESULT OF A LACK OF NUTRITIVE SUBSTANCES IN THE SOIL

By L. DOBRUNOV

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 31.XII.1933*)

A number of peculiarities distinguishes hemp from other plants cultivated in fields.

A vegetation test has been carried out for the purpose of studying Mid-Russian hemp requirements with regard to soil and fertilizers as well as the way it uses up a small volume of soil poor in nutritive substances. A comparison was drawn between hemp and fibre flax and oats, the study of the two latter plants being by far more complete.

The test was made in Wagner vessels filled with a mixture of soil and sterile sand, the ratio of soil to sand being 1:2. The total weight of the mixture per vessels was 4.5 kilograms. The test soil was a dark grey loam of the experimental plot of the Hemp Institute. Seeds of the Novgorod-Seversky hemp, fibre flax 0262, and Leitevicky oats were sown simultaneously. Twelve seedlings were left in each vessel, and vessels with 6, 18, and 24 seedlings were included into the scheme besides. Periodical record of the dry substance growth energy was repeated 4 to 10 times throughout the vegetative period and was followed each time by a careful detachment of roots, their weight being recorded.

The yields were subjected to analysis to obtain the absorption values of N, P_2O_5, and K_2O.

Only average figures of coinciding determinations are given.

Dry Substance Growth

The dynamics of the dry substance growth of plants during their vegetative period has characteristics peculiar to each of them. It is seen from table 1 (p. 281) that the maximum growth energy of the dry substance in the early stages of its development was shown by hemp, the minimum — by flax, while oats occupied the intermediate place.

The yield data of the plants (terminal stages of development) show that the weight of an equal number of them attains its maximum value in the case of flax and its minimum value in that of hemp. This minimum value of yield is retained by hemp with different numbers of seedlings per vessel. With 6, 12, 18, and 24 seedlings in a vessel, maximum yields attained the following values respectively: hemp — 4.99 g, flax — 12.90 g, and oats — 5.32 g. Thus, flax and oats made a better use of a poor soil than hemp. Moreover, the energy of the dry substance accumulation during the short early period of its vegetation (one month approximately) is much higher in hemp than in flax or oats, characterizing it as the most exacting of all the plants experimented upon. The advantages of fibre flax under the conditions of a poor soil as compared to hemp are proved by the data of the plant heights, that of hemp being 37.5 cm and that of flax — 92.2 cm.

These data are fully corroborated by the results of a field experiment carried out whilst the vegetation tests were going on. In this experiment the same three plants were sown simultaneously on two plots located in close proximity (the distance between them being 150 to 200 meters) and

differing in the amount of accessible nutrients in the soil. Their yield record showed as follows (see table 2, p. 282).

Table 2 shows that the yield of hemp on the unfertilized plot is less than that of oats. On the fertilized plot it is, on the contrary, much higher than that of oats. It is evident that these data can serve as a proof of the fact that hemp requirements with regard to soil and fertilizers are higher than those of flax and oats. The plant heights are also significative. The height of the straw of hemp grown on a poor soil is less than that of flax (45 cm as against 55 cm); on a fertile soil the relationship is inverse (96 cm as against 76 cm of flax).

Total Absorption of Nutritive Substances by the Plants

In respect of the absorption of nutritive elements out of a poor soil, hemp was far from occupying the first place in all cases (see table 3, p. 283).

The above data show that as regards the 3 elements flax made a considerably larger use of the nutritive substances of a poor soil (a larger one of K_2O and a lesser one of P_2O_5). Oats too proved to make a larger use of the calcium contained in the soil and a more sparing one of phosphorus and of nitrogen than hemp.

As to the values of the absorption of the nutritive elements on the fertilized plot, hemp occupied the first place in the above-mentioned field experiment. The following data are given in relative values (assuming the absorption on the unfertilized plot as 100; see table 4, p. 283).

The increase of absorption on a fertilized soil attains thus its highest values in the case of hemp. This concerns calcium and nitrogen, the need of which for hemp is higher than that for both flax and oats. But hemp attains the lowest value in the use of phosphoric acid. This shows, obviously, that the need of phosphorus for this plant is less than that of calcium and nitrogen. It should be noted that this statement is quite in accordance with the results of our other tests.

Growth Energy of the Root System

It is known that a more vigorous development of the root system in relation to its mass above the ground level will be the response of a plant to a decrease in the amount of accessible nutritive substances in the soil solution. Under the conditions of a vegetation test, where the plants were given a substratum very poor in nutritive substances, the root percentage changed throughout the vegetation test as follows (see table 5, p. 284).

One can see from table 5 that during the final stage of development the root percentage attains its highest value in the case of hemp and its lowest in that of flax (it should be noted that the hemp root system is of an extensive character). The growth dynamics of hemp roots, however, are not in its favour, characterizing hemp as having the smallest root system by weight in relation to its mass above the ground level in the early stages of its development. The superiority of flax and especially of oats during this important period is brought into sufficient prominence. It seems that during the early period of its development, which is a critical one for hemp, the root system of this plant is little adapted to the absorption of a considerable amount of nutritive substances out of solutions of a low concentration.

Hemp Institute.
Gluchov.

Received
31.XII.1933.

ХРОНИКА

КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ИЗУЧЕНИЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ СИЛ ДАССР

По постановлению Президиума Академии Наук Совет по изучению производительных сил СССР созывает в феврале с. г. в Ленинграде конференцию по изучению производительных сил Дагестанской АССР.

Председателем Организационного комитета Конференции избран ак. Ф. Ф. Левинсон-Лессинг, заместителями председателя — ак. Б. А. Келлер, председатель ЦИК ДАССР тов. Долгат и ученый секретарь СОПС В. Н. Васильев.

На конференции будут прочитаны доклады о производительных силах ДАССР и социалистическом строительстве во второй пятилетке, об энергетических ресурсах и плане электрификации ДАССР, об ее соляных богатствах, газовых фонтанах и бурении нефти, об организации химической и рыбной промышленности, о развитии сельского хозяйства и животноводства, о значении лесов в ДАССР и плане их охраны и развития, о научно-исследовательских работах на 1934 год и на вторую пятилетку. Намечено 33 доклада. Во главе докладчиков будут академики В. Л. Комаров, Г. М. Кржижановский, Н. С. Курнаков и тов. Долгат и Федоров (зампред. СНК и пред. Госплана ДАССР).

КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ЧЕРНОГО И АЗОВСКОГО МОРЕЙ

Академия Наук СССР и ЦИК Крымской АССР созывают в г. Севастополе конференцию по исследованию Черного и Азовского морей. Председатель Организационного комитета Конференции — ак. С. А. Зернов, зам. пред. — директор Севастопольской биологической станции Академии Наук В. А. Водяницкий.

Конференция продлится с 20 до 28 февраля с. г. На ней будут представители 100 научных, правительственных и общественных учреждений, и будет прочитано свыше 60 докладов. Темы докладов: итоги изученности и проблемы дальнейшего изучения по гидрографии, физической океанологии, морской метеорологии, гидрохимии, геологии, гидробиологии, ихтиологии и план кадастровых работ на Черном и Азовском морях. Среди специальных докладов включены в план конференции доклады: ак. П. П. Лазарева „Проблемы биофизики морских организмов“, проф. Б. Л. Исаченко „Роль бактериальных процессов в Черном море“, проф. Н. М. Книповича „Состояние и проблемы исследования ихтиофауны Черного моря.

КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ИЗУЧЕНИЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ СИЛ БУРЯТО-МОНГОЛЬСКОЙ АССР

По инициативе Совета по изучению производительных сил СССР Академия Наук созывает в марте с. г. первую конференцию по изучению производительных сил Бурято-Монгольской АССР. Всеми делами Конференции ведает Организационный комитет, во главе которого состоит вице президент Академии Наук ак. В. Л. Комаров. В Оргкомитет входят академики: президент Академии Наук А. П. Карпинский, непременный секретарь В. П. Волгин, И. Г. Александров, И. М. Губкин, С. А. Зернов, Б. А. Келлер, В. А. Обручев, С. Ф. Ольденбург, А. Н. Самойлович, А. Е. Ферсман и представители правительства Бурято-Монгольской АССР.

На конференции будут заслушаны 43 доклада. Кроме пленарных заседаний будут работать 4 секции: промышленно-энергетическая, сельско-хозяйственная, лесного, рыбного и пушного хозяйства и социально-культурного строительства.

ANNOUNCEMENTS

CONFERENCE FOR THE STUDY OF THE NATURAL RESOURCES OF THE DAGHESTAN ASSR

According to the decision of the Presidium of the Academy of Sciences, the Council for the Study of the Natural Resources of the USSR calls a Conference for the Study of the Natural Resources of the Daghestan Autonomous Socialist Soviet Republic to open in February of the current year in Leningrad.

F. Loewinson-Lessing, Member of the Academy, has been elected Chairman of the Organizational Committee of the Conference, B. Keller, Member of the Academy, Comrade Dolgat, President of the Central Executive Committee of the Daghestan ASSR, and V. Vasiljev, Learned Secretary of the Council for the Study of the Natural Resources of the USSR, — have been elected Vice-Chairmen.

The following reports will be delivered at the Conference: on the natural resources of the DASSR and socialist construction during the Second Five-Year Plan, on the power resources of the DASSR and the plan of its electrification, on its saline resources, gas wells, and oil well boring, on the organization of chemical industry and of fisheries, on the further development of agriculture and stock breeding, on the importance of forests in the DASSR and the plan of their protection and cultivation, on the scientific work to be done in 1934 and in the course of the Second Five-Year Plan. In all 33 reports will be delivered at the Conference. The principal speakers will be: V. Komarov, G. Kržizanovskij, N. Kurnakov, Members of the Academy, Comrade Dolat, and Comrade Fedorov, Vice-President of the Council of People's Commissars and President of the State Planning Committee of the DASSR.

CONFERENCE FOR THE STUDY OF THE BLACK SEA AND THE SEA OF AZOV

The Academy of Sciences of the USSR and the Central Executive Committee of the Crimean Autonomous Socialist Soviet Rapublic call a Conference for the Study of the Black Sea and the Sea of Azov. The Conference will take place in Sebastopol. S. Zernov, Member of the Academy, is Chairman of the Organizational Committee of the Conference, V. Vodianickij, Head of the Sebastopol Biological Station of the Academy of Sciences, — Vice-Chairman.

The Conference will continue from the 20th to 28th of February of the current year. Representatives of 100 scientific, administrative, and social institutions will take part in the Conference, while the number of reports will exceed 60. The reports will deal with the results of previous study and problems of further study in the domains of hydrography, physical oceanology, marine meteorology, hydrochemistry, geology, hydrobiology, ichthyology, and the plan of drawing up a cadastre of the seas in question. The following special reports will be delivered at the Conference: „The Problems of Biophysics of Sea Organisms" by P. Lazarev, Member of the Academy, „The Role of Bacterial Processes in the Black Sea" by Prof. B. Isačenko, „The Problems of studying the ichthyofauna of the Black Sea" by Prof. N. Knipovič.

CONFERENCE FOR THE STUDY OF THE NATURAL RESOURCES OF THE BURYAT-MONGOL ASSR

On the initiative of the Council for the Study of the Natural Resources of the USSR, the Academy of Sciences calls the Ist Conference for the Study of the Natural Resources of the Buryat-Mongol Autonomous Socialist Soviet Republic. The Conference will open in March of the current year. V. Komarov, Vice-President of the Academy of Sciences, is the Chairman of the Organizational Committee.

The Committee includes: A. Karpinskij, President of the Academy of Sciences, V. Volgin, Permanent Secretary of the Academy, I. Alexandrov, A. Fersman, I. Gubkin, B. Keller, V. Obručev, S. Oldenburg, A. Samoilovič, S. Zernov, Members of the Academy, and the representatives of the government of the Buryat-Mongol ASSR.

43 reports will be delivered at the Conference. Besides plenary meetings, there will be four sections: for industry and power engineering, for agriculture, for fisheries, forestry, and for animal breeding, and for social and cultural construction.

ПРИНИМАЕТСЯ ПОДПИСКА

НА

„ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР“

(НОВАЯ СЕРИЯ)

с 1 января 1934 г. по 1 января 1935 г.

на год (36 выпусков) цена ..... 54 руб.

на полгода (18 выпусков) цена .. 27 руб.

«ДОКЛАДЫ» выходят ежедекадно (1, 11 и 21 каждого мес.)

Подписку и деньги направлять Сектору распространения Издательства Академии Наук Ленинград 53, В. О., Тучкова наб., 2, или сдавать доверенным, снабженным специальными удостоверениями

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР
11 февраля 1934 г.

Непременный секретарь академик *В. Волгин*

Редакционная коллегия: академик А. А. Борисяк
академик С. И. Вавилов
академик А. А. Рихтер

Ответственный редактор академик-секретарь ОМЕН А. А. Борисяк

Редактор издания И. М. Эйзен. — Ученый корректор М. И. Стеблин-Каменский

Сдано в набор 1 февраля 1934 г. — Подписано к печати 10 февраля 1934 г.

64 стр. (225—288)

Формат бум. 72 × 110 см. — 4 печ. л. — 61 840 печ. зн. в л. Тираж 3000

Ленгорлит № 3947. — АНИ № 54. — Заказ № 2447

Типография Академии Наук СССР. В. О., 9 линия, 12

Цена 2 руб.

КОМПЛЕКТЫ

ИЗДАНИЯ

„ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР“

(НОВАЯ СЕРИЯ)

за 1933 год

Шесть выпусков — 20 печ. листов

Цена 9 руб.